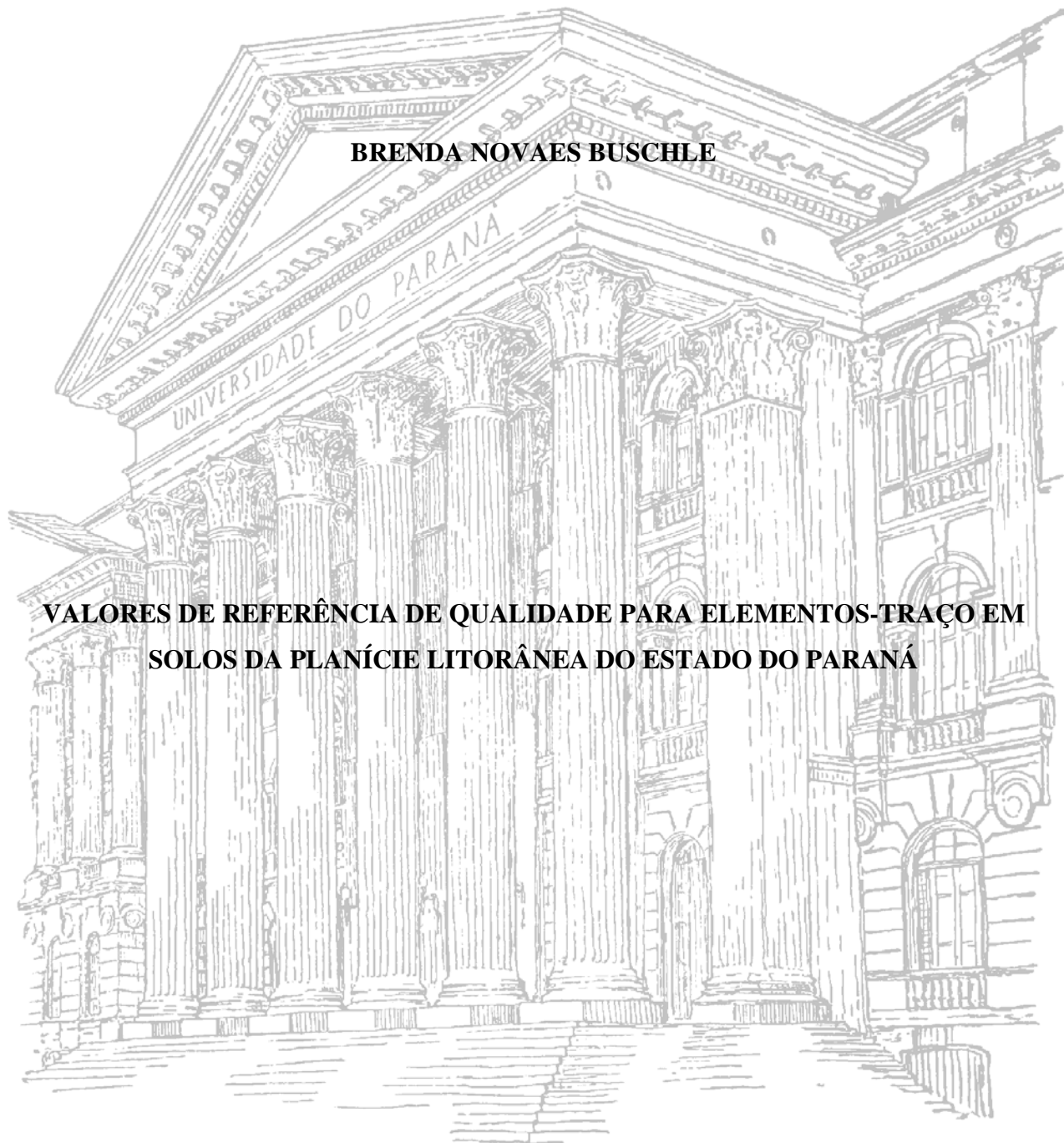


**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**  
**SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**BRENDA NOVAES BUSCHLE**

**VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA ELEMENTOS-TRAÇO EM  
SOLOS DA PLANÍCIE LITORÂNEA DO ESTADO DO PARANÁ**



**CURITIBA**

**2013**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**  
**SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**BRENDA NOVAES BUSCHLE**

**VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA ELEMENTOS-TRAÇO EM  
SOLOS DA PLANÍCIE LITORÂNEA DO ESTADO DO PARANÁ**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Área de Concentração Solo e Ambiente, do Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Claudio de Paula  
Souza

**CURITIBA**

**2013**



## PARECER

A Banca Examinadora designada para avaliar a defesa da Dissertação de Mestrado de **BRENDA NOVAES BUSCHLE**, intitulada: **“Valores de referência para elementos-traço em solos da Planície Litorânea do Estado do Paraná”**, do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, após análise do texto e arguição do candidato, emitem parecer pela **“APROVAÇÃO”** da referida Dissertação. O candidato atende assim um dos requisitos para a obtenção do título de **Mestre em Ciência do Solo - Área de Concentração Solo e Ambiente**.

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, em Curitiba, 23 de agosto de 2013.

Prof. Dr. Vander de Freitas Melo, Presidente

Prof. Dr. Luiz Claudio de Paula Souza, Iº. Examinador

Prof. Dr. Antonio Carlos Vargas Motta, IIº. Examinador

## **AGRADECIMENTOS**

À Universidade Federal do Paraná e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade de participação do curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela concessão da bolsa de estudos.

A meu orientador Vander de Freitas Melo, pelo apoio, incentivo e contribuição.

Ao co-orientador Luiz Cláudio de Paula Souza e aos demais professores do Departamento de Solos, pela colaboração .

Aos funcionários do Departamento de Solos, principalmente à Maria Aparecida de Carvalho Santos, por sua ajuda e companhia, e por ter tornado os trabalhos em laboratório mais agradáveis.

Aos estagiários, especialmente o Felipe Grabarski, que acompanhou o projeto do início ao fim.

Aos colegas de pós-graduação, pela ajuda e companhia, tanto dentro do laboratório e em sala de aula, como fora deles.

À Central de Transportes da UFPR, tanto em Curitiba, como no Litoral, pelo transporte e ajuda durante a coleta de amostras.

À dança, por restaurar um pouco a minha sanidade.

À minha família, pelo apoio para completar essa fase da vida.

Ao Rafael Spisla, pelo apoio, companhia e ajuda constantes.

*"O cientista não estuda a natureza por ela ser útil;  
estuda-a porque ela lhe apraz, e ela lhe apraz por ser bela.  
Se a natureza não fosse bela, não mereceria ser conhecida,  
e se não merecesse ser conhecida, não valeria a pena viver."*

**Henri Poincaré**

## SUMÁRIO

<b>RESUMO .....</b>	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>viii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>4</b>
2.1. Caracterização da área de estudo .....	4
2.2. Definição dos pontos de amostragem e coleta de solo .....	6
2.3. Análises físicas e químicas para caracterização das amostras de solo .....	9
2.4. Determinação dos teores de elementos-traço nas amostras de solo .....	10
2.5. Obtenção dos valores de referência de qualidade (VRQ) dos elementos-traço nos solos .....	11
2.6. Tratamento dos dados .....	11
2.6.1. Análises estatísticas .....	11
2.6.2. Distribuição espacial dos atributos do solo e dos teores de elementos-traço .....	11
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>12</b>
3.1. Caracterização dos atributos físicos e químicos .....	12
3.2. Teores naturais de metais pesados nos solos .....	16
3.3. Estabelecimento de valores de referência de qualidade (VRQ) de elementos- traço nos solos da Planície Litorânea do Paraná .....	27
<b>4. CONCLUSÕES .....</b>	<b>29</b>
<b>5. LITERATURA CITADA .....</b>	<b>30</b>

## RESUMO

Com a crescente preocupação com o meio ambiente, surge a necessidade de aprimoramento da legislação ambiental. Elementos-traço estão presentes na água e no solo, podendo afetar todos os componentes da cadeia alimentar. Os processos de formação e o material de origem conduzem a diferenças na distribuição de elementos-traço em solos e sedimentos. Portanto, podem-se esperar variações significativas nos teores naturais destes elementos, mesmo dentro de classes de solo relativamente homogêneas. Processos naturais e antropogênicos têm papel na geoquímica de elementos-traço em solos, sedimentos e águas. A legislação brasileira pede que sejam estabelecidos valores de referência de qualidade (VRQ) para cada estado da federação. Na Planície Litorânea do Estado do Paraná a necessidade de se definir valores próprios para melhor avaliar os impactos de atividades antrópicas sobre a qualidade dos solos é ressaltada tendo em vista suas peculiaridades geológicas, climáticas, hidrológicas e geomorfológicas em relação ao restante do Estado. Este trabalho objetivou estabelecer VRQs de elementos-traço para a Planície Litorânea do Paraná e verificar correlações com as propriedades do solo, através de análises químicas (pH, acidez potencial não trocável, teores trocáveis de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , teores disponíveis de P e  $\text{K}^{+}$ , teores de carbono orgânico, CTC, atividade da fração argila), análise textural, mineralógica (teores de óxidos de Ferro cristalino e amorfo) e determinação dos teores dos elementos-traço (Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V e Zn) pelos métodos USEPA 3051a por ICP-OES; sobre amostras de áreas definidas através de cruzamento de mapas geológico e de solos. Foi realizada uma distribuição espacial dos atributos do solo e dos elementos-traço. Em geral os atributos e elementos-traço não se diferenciaram entre solos. Foram encontradas correlações positivas entre os elementos, a fração argila e teor de Ferro cristalino do solo. Os teores de elementos-traço são mais altos que para outros estados, com exceção de Co. A distribuição espacial mostra a relação dos elementos-traço com a geomorfologia e material de origem dos mesmos. Os VRQs obtidos para solos da Planície Litorânea do Paraná a partir dos percentis 75 e 90 para os elementos-traço estudados, em  $\text{mg kg}^{-1}$  foram: Ag (0,29 e 0,44); As (4,78 e 6,67); Ba (111,42 e 167,59); Cd (1,02 e 1,36); Co (<0,17 e 0,22); Cr (48,79 e 137,37); Cu (17,89 e 26,39); Mo (1,44 e 2,49); Ni (17,22 e 39,47); Pb (16,95 e 19,83); Sb (3,12 e 5,65); Se (<1,58 e 1,97); V (60,24 e 79,07); e Zn (52,47 e 70,59). Comparando-se com outros teores encontrados, percebe-se a necessidade de estabelecimento de VRQs regionalizados.

**Palavras-chave:** valores naturais, contaminação do solo.

## ABSTRACT

Along with the increasing concern about the environment, emerges the necessity of better environmental laws. Trace elements are present in water and soil, and they can affect all the food chain. Soil formation processes and the parent rock lead to differences in soil and sediments distribution patterns. Therefore we can expect significant differences in the natural background of these elements, even in homogeneous soil classes. Natural and anthropogenic processes have a role in soil, sediments and water geochemistry of trace elements. The Brazilian legislation demands that natural baseline values must be defined for each state in the country. In Parana's Coast Plain there's the need of particular values to better evaluate the anthropic impact over soils quality because of its geological, climate, hydrological and geomorphological characteristics in comparison to the rest of the state. In this work natural baseline values of trace elements in Parana's Coast Plain were established and correlations between soil properties and trace elements content were verified. The analysis performed were: pH, non-exchangeable potential acidity, exchangeable  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Al}^{3+}$ , available P and  $\text{K}^{+}$ , organic matter, CEC, clay activity, textural analysis, Fe oxides (crystalline and amorphous), and trace elements (Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V e Zn) via USEPA 3051a method and ICP-OES; in samples that were defined by geological and soil maps information crossing. A spatial distribution was carried with the results. In general the attributes and trace elements didn't differentiate among soils. There were positive correlations between trace elements, clay and crystalline Fe in the soil. Spatial distribution reveals relation of trace elements with geomorphology and parent rock. Natural baseline values were higher in comparison with other states, with exception of Co. The natural trace elements baseline values for Parana's Coast plain from 75 and 95 percentiles, in  $\text{mg kg}^{-1}$ , were: Ag (0,29 and 0,44); As (4,78 and 6,67); Ba (111,42 and 167,59); Cd (1,02 and 1,36); Co (<0,17 and 0,22); Cr (48,79 and 137,37); Cu (17,89 and 26,39); Mo (1,44 and 2,49); Ni (17,22 and 39,47); Pb (16,95 and 19,83); Sb (3,12 and 5,65); Se (<1,58 and 1,97); V (60,24 and 79,07); e Zn (52,47 and 70,59). When confronted to other values we can perceive the necessity to regional baseline reference values.

**Key words:** background values, soil contamination.



## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a preocupação com o meio ambiente fez surgir a necessidade de aprimoramento da legislação ambiental em vários países (Roca-Perez et al., 2010; Guillén et al., 2011). O conhecimento das características naturais do solo é importante para avaliar o impacto negativo das atividades antropogênicas (processos industriais, mineração e atividades agrícolas) no ambiente (Tume et al., 2006; Sultan & Shazili, 2009; Guillén et al., 2011). Entre a classe de poluentes inorgânicos destacam-se os elementos-traço deletérios à saúde humana e animal. Nos estudos de diagnóstico ambiental para se ter a comprovação de determinada contaminação ambiental por elementos-traço é necessário conhecer os teores naturais desses elementos ou os valores de referência de qualidade (VRQ) nos solos (Pérez-Sirvent et al., 2010 e Tume et al., 2006). Apenas nas situações em que os teores ultrapassem os teores naturais de elementos-traço, têm-se a comprovação do efeito das atividades antrópicas sobre a qualidade do solo (Galán et al., 2008; Sultan & Shazili, 2009). É então essencial estabelecer valores base para os elementos, associados com diferentes rochas de origem para diferenciar fontes naturais de antropogênicas (Guillén et al., 2011).

O termo elemento-traço define elementos químicos com ocorrência natural inferior a  $0,1 \text{ dag kg}^{-1}$ , compreendendo aqueles considerados essenciais (como Cu, Zn, e Se) e não essenciais (como Pb, Cd, e As), de acordo com a funcionalidade ou não em sistemas biológicos (Alloway, 1990; Amaral Sobrinho, 1993 e Stevenson & Cole, 1999).

Existem muitos estudos comparando a poluição por elementos-traço com atividade industrial ou agrícola em relação a teores naturais dos solos (Roca-Perez et al., 2010). Há inúmeros relatos catastróficos envolvendo a exposição humana a elementos-traço associados à intoxicação com Hg (Takizawa, 2000), Cd (Kasuya, 2000), Zn e As (Pain et al., 1998). No Brasil, ocorrências de contaminação de solos por elementos-traço nas proximidades de áreas industriais ou de mineração têm sido relatadas (Wilcke et al., 1999; Artaxo et al., 2000; Matschullat et al., 2000; Magalhães et al., 2001; Andrade et al., 2009; Barros et al., 2010).

Os teores naturais dos elementos dependem do material de origem do solo e dos outros fatores e processos de formação. Contudo, a composição e a mineralogia da rocha de origem parecem ser os principais fatores que influenciam a quantidade e distribuição dos elementos-traço nos solos (Gallán et al., 2008; Roca et al., 2008; Bini et al., 2011). Os processos antropogênicos redistribuem os conteúdos naturais de elementos-traço nos solos e promovem o enriquecimento dos mesmos na biosfera (Salonen & Korkka-Niemi, 2007; Roca et al., 2008;

Pérez-Sirvent et al., 2010; Roca-Perez et al., 2010; Tume et al., 2010; Bini et al., 2011). Prabhakaran & Cottenie (1971) estabeleceram relação quantitativa direta entre teores de elementos-traço do solo e a natureza da rocha de origem que poderiam prever o teor dos elementos em solos da Bélgica. Zhang et al. (2002) em estudo com solos do Tibet concluíram que a influência do material de origem na quantidade de elementos-traço pode reduzir quanto maior for o desenvolvimento do solo. De forma indireta, pode-se verificar a influência do material de origem nos teores naturais de elementos-traço nos solos. Rochas de natureza mais básica produzem solos mais argilosos, com maiores teores de óxidos de Fe e, normalmente, com maiores teores de elementos-traço (Tume et al., 2006; Jarva et al., 2010; Pérez-Sirvent et al., 2010).

Pérez-Sirvent et al. (2010) encontraram diferença nos teores de elementos-traço no solo em diferentes grupos estabelecidos em função de características físico-químicas, geomorfológicas e uso do solo na região de Múrcia (Espanha). Neste trabalho podem-se destacar os grupos extremos em teores de elementos-traço: i) zonas 1 e 2, solos com menores teores de elementos-traço – solos de rochas calcáreas; ii) zonas 3 e 4, solos com maiores teores de elementos-traço – paleossolos pobres em carbonato. Outros fatores, como tamanho das partículas e quantidade de matéria orgânica podem afetar as concentrações de elementos-traço nos solos (Tume et al., 2010).

Outros trabalhos, em diversos países, têm estabelecido correlações positivas entre os teores naturais de elementos-traço com algumas propriedades dos solos: correlação com o teor de argila e óxidos de Fe e Al foram encontradas por Tume et al (2006) no horizonte superficial de solos da Catalunha (Espanha); foi verificada a correlação com o teor de matéria orgânica em solos da Bélgica por Dragovic et al. (2008), e em solos da região de Murcia (Espanha) por Pérez-Sirvent et al. (2010). Por outro lado, nem sempre tem sido obtida correlação significativa entre os teores de elementos-traço e de carbono orgânico no solo, (Horckmans et al., 2005; Tume et al., 2006; Dragovic et al., 2008).

Através do mapeamento digital de solos, é possível inferir a variação espacial e temporal de atributos e classes de solos através de modelos numéricos (Caten et al., 2009a). Mapas de distribuição geoquímica podem colaborar na separação do efeito de diferentes materiais de origem e de classes de solo e na diferenciação de fontes antropogênica ou natural. Pérez-Sirvent et al. (2009 e 2010) produziram mapas com informações geoquímicas das áreas por eles estudadas na região da Catalunha, Espanha, e verificaram as relações dos elementos-traço com atributos do solo, como pH, matéria orgânica, argila, condutividade

elétrica e carbonato de cálcio. Já no sudoeste do mesmo país, Guillén et al. (2011) obtiveram mapas onde se pode observar a influência antropogênica sobre os teores dos elementos-traço estudados.

Quando um atributo georreferenciado do solo varia de um local para outro com algum grau de continuidade, a dependência espacial pode ser verificada utilizando a análise geoestatística. A análise geoestatística se baseia na suposição de que medições separadas por distâncias pequenas são mais semelhantes umas às outras do que aquelas separadas por distâncias maiores (Cavalcante et al., 2007). Esta ferramenta disponibiliza métodos de interpolação e simulação espacial baseados em modelos de continuidade espacial, permitindo a análise de um atributo que tem distribuição contínua sobre uma área geográfica (Valencia, 2004). Utilizando observações em campo e laboratório, associados a sistemas de inferência espaciais e não espaciais pode-se observar as variáveis ambientais relacionadas (Caten et al., 2009ab).

A Resolução CONAMA N° 420, de 28 de dezembro de 2009 (CONAMA, 2009) dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Em consonância com esta resolução (artigo 8º), há a necessidade da obtenção dos VRQs individualmente para cada estado da federação (CONAMA, 2009).

O estado de São Paulo foi o pioneiro no estabelecimento dos VRQ para elementos-traço nos solos (CETESB, 2001). No estado do Paraná não há definição de valores orientadores de qualidade de solos para elementos-traço, o que impossibilita a verificação de impactos ambientais causados por atividades antrópicas em especial atividades de mineração e agrícolas.

Os valores de referência de qualidade para elementos-traço usados nas legislações ambientais não devem ser copiados de outros países ou mesmo regiões, mas sim ser determinados localmente (Horckmansa et al., 2005; Sierra et al., 2007; Galán et al., 2008; Tume et al., 2010). Com esta preocupação, deve-se considerar a divisão do Paraná para respeitar as grandes variações entre suas cinco regiões fisiográficas (Planície Litorânea, Serra do Mar, e Primeiro, Segundo e Terceiro Planaltos) em termos geológicos, climáticos, hidrológicos, geomorfológicos e de classes de solos. Esse procedimento permitiria a determinação dos VRQs para elementos-traço para cada região, o que tornaria os

monitoramentos de solos de áreas antropizadas pelo órgão ambiental do estado mais precisos e confiáveis.

A Planície Litorânea do Paraná se edifica como uma paisagem heterogênea, onde se desenvolveram Espodossolos Humilúvicos em sedimentos eólico-marinhos; e Gleissolos e Organossolos em sedimentos continentais, todos em cotas geralmente inferiores a 50 metros. Em altimetrias superiores podem ser encontrados Latossolos, Argissolos e Cambissolos derivados predominantemente de rochas metamórficas – migmatitos, gnaisses ou xistos (EMBRAPA, 2006a; MINEROPAR, 2006).

Diante do exposto, o trabalho desenvolvido objetivou a determinação dos valores de referência de qualidade de elementos-traço (Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V e Zn) em solos de áreas sob vegetação nativa na Planície Litorânea do Estado do Paraná e também o estabelecimento de relações dos teores desses elementos com atributos físicos, químicos e mineralógicos dos solos.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1. Caracterização da área de estudo**

A Planície Litorânea do Paraná está situada entre as coordenadas 7100000 a 800000 W; e 7220000 a 7120000 S, limitada a oeste pela Serra do Mar. O recuo da Serra em até 50 km da costa favoreceu a formação de extensa planície litorânea, com dois sistemas estuarinos (Baías de Paranaguá e de Guaratuba). A costa paranaense possui 105 km de extensão linear no sentido norte-sul, porém, considerando as reentrâncias, estuários e ilhas esta linha de costa ultrapassa os 1675 km (Angulo & Araújo, 1996). A cobertura vegetal no litoral integra uma das áreas mais preservadas da mata atlântica brasileira, sendo que as regiões menos devastadas situam-se nas bacias de drenagem das baías dos Pinheiros, Laranjeiras e Guaraqueçaba, onde a cobertura vegetal varia entre 75 a 97,6% da área total. O clima dessa região foi classificado como pluvial temperado, sempre úmido, com chuvas todos os meses do ano e temperatura média do mês mais quente maior que 22°C e, de acordo com Koppen, se enquadra como Cfa (IPARDES, 1989).

No escudo paranaense, além da planície litorânea com suave gradiente topográfico (Figura 1), ocorrem as porções mais antigas e elevadas do Estado, formadas por rochas cristalinas, ígneas e metamórficas, da Plataforma Sul-Americana (MINEROPAR, 2006). Essa zona teve sua gênese relacionada principalmente ao processo epirogenético negativo, com posterior morfoesculturação, que culminou na formação de planícies que se entremeiam a

morros e serras de idade pré-cambriana. A planície litorânea é constituída principalmente por depósitos arenosos marinhos do holoceno, e com menor ocorrência por sedimentos coluvionares e flúvicos. A sedimentação coluvionar ocorreu principalmente nas porções de interface com a Serra do Mar, o que possibilitou a formação de solos mais argilosos. A atuação de diferentes fatores e processos pedogenéticos nesses materiais de origem resultou na formação de distintas classes de solos na Planície Litorânea (Figura 2).

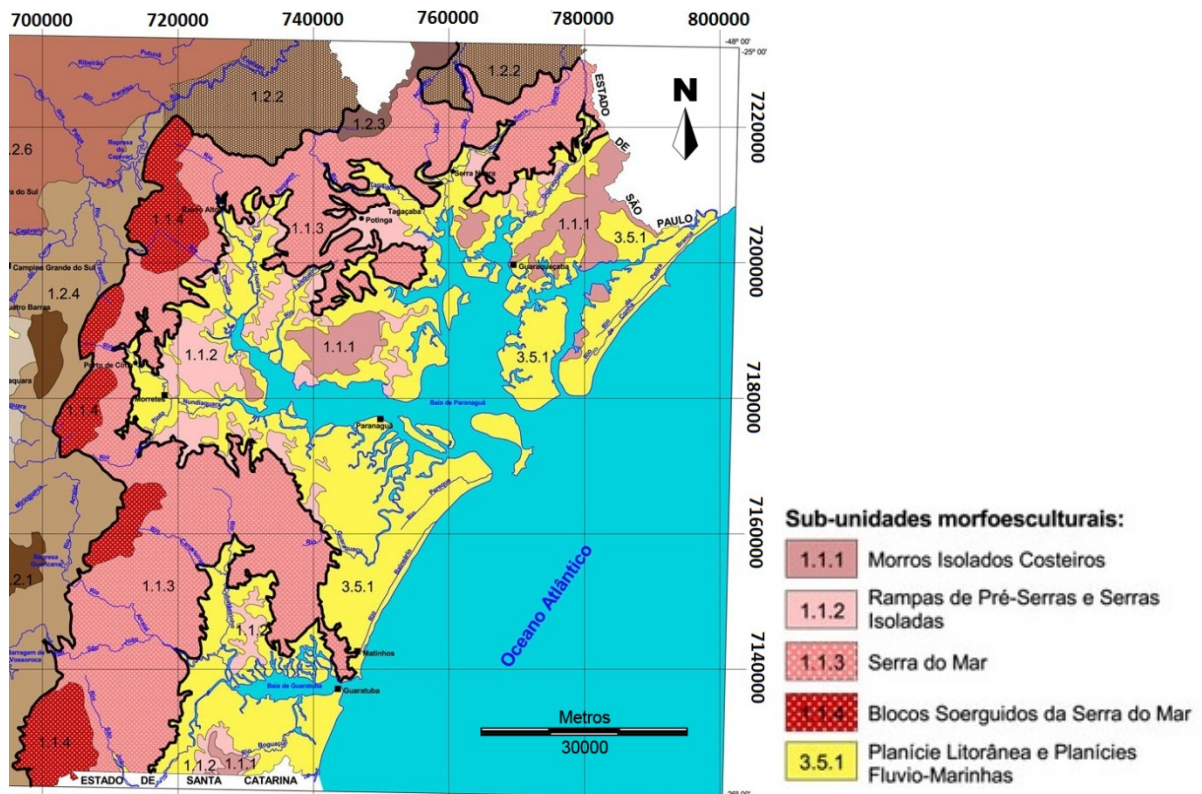


FIGURA 1 – Geomorfologia de parte do escudo paranaense, destacando-se a Planície Litorânea do Paraná, e Serra do Mar e morros isolados no Litoral (MINEROPAR, 2006).

## 2.2 Definição dos pontos de amostragem e coleta de solo

A área de estudo foi delimitada analisando-se o mapa de Geomorfologia (MINEROPAR, 2006). Após a exclusão dos morros isolados tomou-se apenas a área com subunidade morfoescultural da Planície Litorânea (destaque em amarelo na Figura 1). Após a delimitação espacial da área de estudo, a escolha dos pontos amostrais teve como base os mapas de Geologia (MINEROPAR, 2001) e de Solos (EMBRAPA, 2006b) em formato vetorial, processados em ambiente de geoprocessamento. Todos os mapas, imagens orbitais e as informações geradas no ambiente do geoprocessamento foram referenciados de acordo com

o sistema de projeção Universal Transversa de Mercator (UTM) com Datum horizontal Sad\_69.

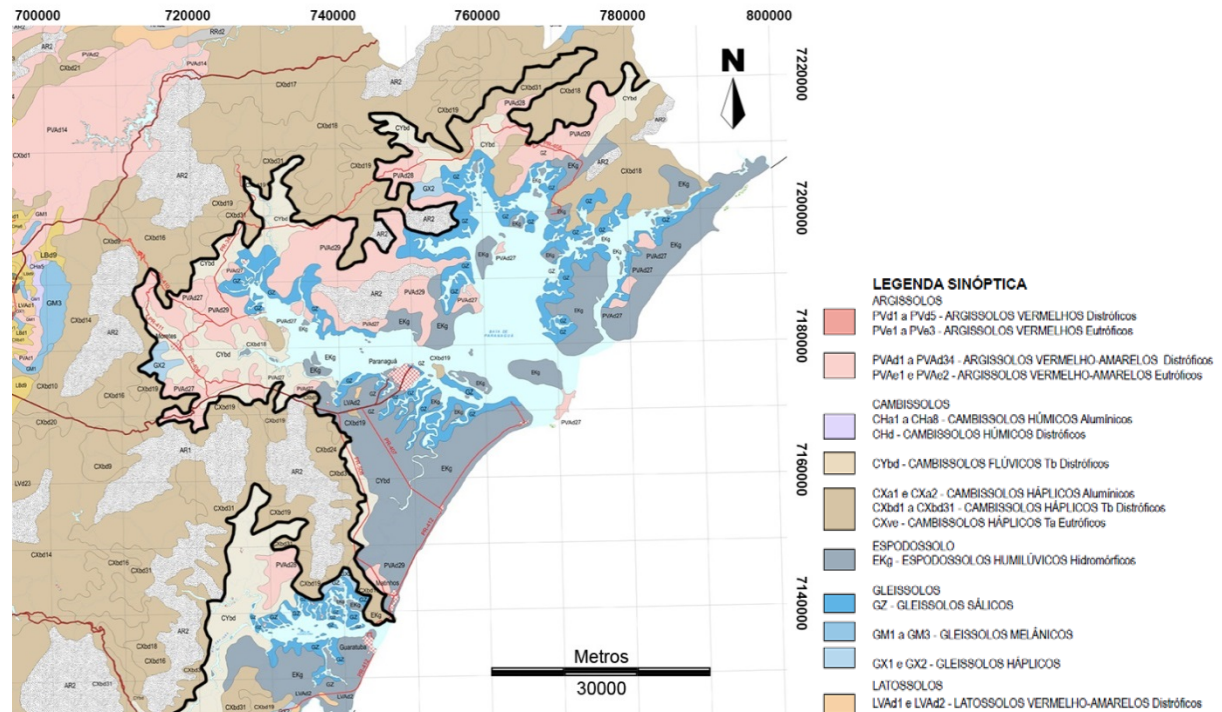


FIGURA 2 – Mapa de solos da Planície Litorânea do Paraná (área estudada delimitada pela linha preta) (EMBRAPA, 2006b).

Realizou-se o cruzamento dos mapas Geomorfológicos, Geológicos e de Solos (Figura 3), onde, para cada unidade de mapeamento de solos, foi marcado um ponto amostral em cada um dos tipos de geologia presente. A seguir, os pontos foram observados através de imagens aéreas (Google Earth) para verificar acesso e certificar que estivessem em áreas sem ou com o mínimo de influência antrópica. Para atender a essas premissas, no campo alguns pontos de coleta foram levemente deslocados e as novas coordenadas foram registradas (Tabela 1). A classe de solo foi verificada durante a coleta por meio de tradagens e caso não correspondesse à ordem mostrada no mapa de solos, a ordem correta foi anotada.



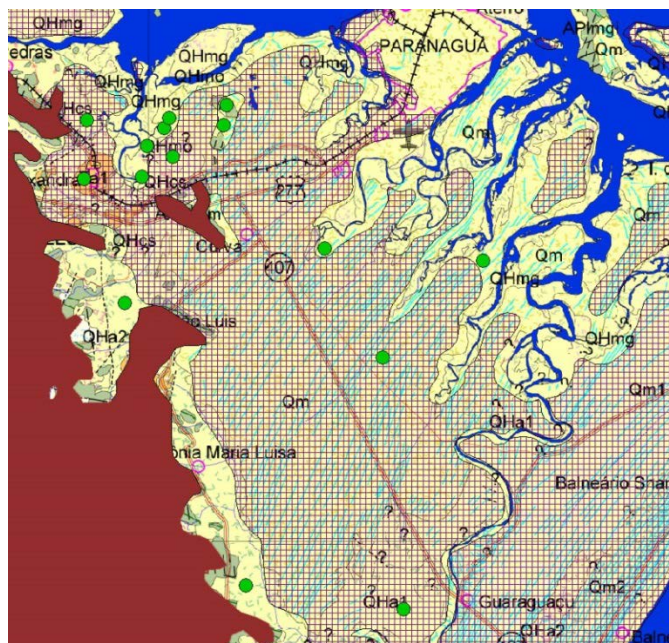


Figura 3 – Fragmento da área estudada, onde se observa o mapa de geologia ao fundo, a delimitação da Planície Litorânea (Serra do Mar e morro isolado em vermelho), as unidades de mapeamento para Espodossolos (hachurado vermelho), e os pontos amostrais (em verde). Dentro da unidade de mapeamento dos Espodossolos foi marcado um ponto para cada tipo de geologia observado.

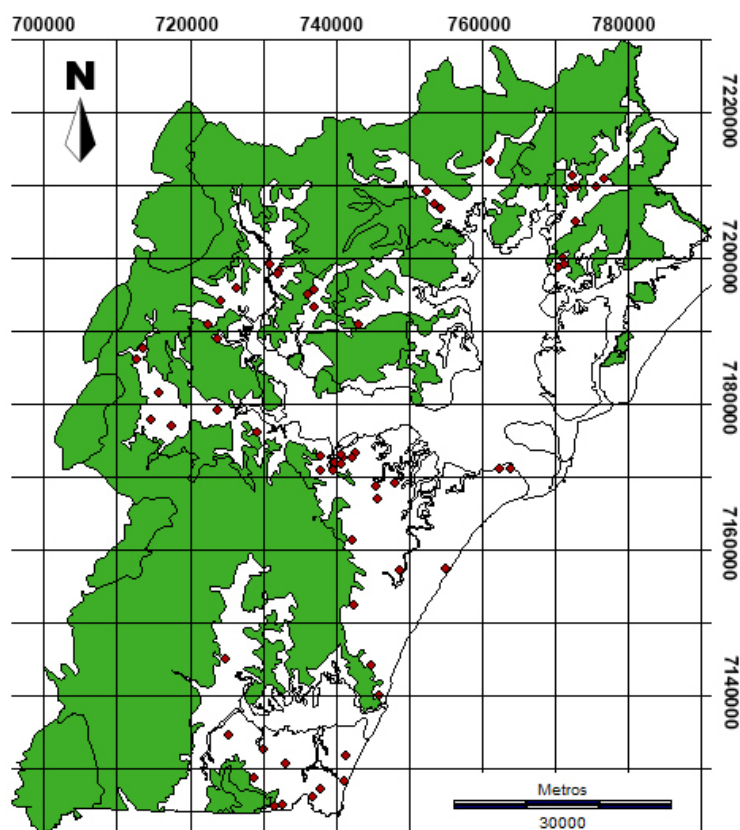


Figura 4 – Mapa da área de estudo com todos os 63 pontos de coleta de amostra de solo (Serra do Mar e morros isolados em verde).

Tabela 1 – Localização dos pontos de coleta, com ordem de solo e geologia.

Ponto	Coordenadas		Geologia	Descrição	Solo
	X	Y			
1	733122	7131277	Qm	Sedimentos marinhos	Neossolo
2	725403	7135095	Qha	Sedimentos de deposição fluvial	Espodossolo
3	728874	7129156	Qhc	Depósitos de colúvios e talus	Espodossolo
4	738023	7127692	QHmo	Sedimentos argilo-silítico-arenosos, paleoestuarinos	Espodossolo
5	741414	7132379	Qm1	Sedimentos marinhos	Espodossolo
6	741106	7128889	Qm2	Sedimentos marinhos	Espodossolo
7	745980	7140423	Qm2	Sedimentos marinhos	Espodossolo
8	748751	7157705	QHa1	Aluviões antigos	Espodossolo
9	745706	7167491	Qm	Sedimentos marinhos	Espodossolo
10	755015	7157973	Qm2	Sedimentos marinhos	Espodossolo
11	737996	7171443	Ta	Formação Alexandra	Espodossolo
12	737893	7173261	QHcs	Cascalheiras continentais retrabalhadas	Espodossolo
13	740808	7172230	QHmo	Sedimentos argilo-silítico-arenosos, paleoestuarinos	Espodossolo
14	772893	7205442	QHmo	Sedimentos argilo-silítico-arenosos, paleoestuarinos	Espodossolo
15	742424	7152846	Qm1	Sedimentos marinhos	Espodossolo
16	763839	7171448	Qm1	Sedimentos marinhos	Espodossolo
17	740755	7173503	Qm	Sedimentos marinhos	Espodossolo
18	739752	7171325	QHcs	Cascalheiras continentais retrabalhadas	Espodossolo
19	742368	7172983	Qm	Sedimentos marinhos	Espodossolo
20	744896	7144617	Qm1	Sedimentos marinhos	Espodossolo
21	736901	7126536	APInga	Complexo Gnaissico-Migmático	Cambissolo
22	724969	7145429	Qha	Sedimentos de deposição fluvial	Cambissolo
23	742191	7161689	Qha	Sedimentos de deposição fluvial	Cambissolo
24	715729	7181895	Qha	Sedimentos de deposição fluvial	Cambissolo
25	722476	7191394	APIcxm	Complexo cachoeira	Cambissolo
26	730993	7199500	Qha	Sedimentos de deposição fluvial	Cambissolo
27	752563	7209521	APIsn	Complexo Serra Negra	Cambissolo
28	753450	7207744	Qha	Sedimentos de deposição fluvial	Cambissolo
29	754307	7207244	QHmo	Sedimentos argilo-silítico-arenosos, paleoestuarinos	Cambissolo
30	761172	7213613	Qha	Sedimentos de deposição fluvial	Cambissolo
31	775758	7210104	Qha	Sedimentos de deposição fluvial	Cambissolo
32	731668	7125282	Qm	Sedimentos marinhos	Cambissolo
33	732668	7125610	APIgm	Complexo Gnaissico-Migmático	Cambissolo
34	717455	7177483	Qha	Sedimentos de deposição fluvial	Cambissolo
35	770460	7199113	Qm	Sedimentos marinhos	Gleissolo
36	771247	7199510	QHmo	Sedimentos argilo-silítico-arenosos, paleoestuarinos	Gleissolo
37	771033	7200426	Qhc	Depósito de colúvios e talus	Gleissolo
38	723875	7179557	QHmg	Sedimentos flúvio-marinhos, associados a manguezais	Gleissolo
39	729202	7176464	Qhcs	Cascalheiras continentais trabalhadas	Gleissolo
40	726508	7196282	QHmo	Sedimentos argilo-silítico-arenosos, paleoestuarinos	Gleissolo
41	724261	7194445	APImge	Complexo Gnaissico-Migmático	Gleissolo
42	732123	7198236	Qhc	Depósito de colúvios e talus	Gleissolo



43	732299	7198723	APImge	Complexo Gnaissico-Migmático	Gleissolo
44	776677	7211331	Qhc	Depósito de colúvios e talus	Gleissolo
45	714719	7178182	APImge	Complexo Gnaissico-Migmático	Gleissolo
46	730216	7133165	Qm	Sedimentos marinhos	Gleissolo
47	762405	7171456	QHmg	Sedimentos flúvio-marinhos, associados a manguezais	Gleissolo
48	748188	7169632	QHmg	Sedimentos flúvio-marinhos, associados a manguezais	Gleissolo
49	748188	7169632	Qm	Sedimentos flúvio-marinhos, associados a manguezais	Gleissolo
50	739986	7172339	QHmo	Sedimentos argilo-silítico-arenosos, paleoestuarinos	Gleissolo
51	740868	7173160	QHmg	Sedimentos flúvio-marinhos, associados a manguezais	Gleissolo
52	723886	7189294	QHmg	Sedimentos flúvio-marinhos, associados a manguezais	Gleissolo
53	737136	7193658	QHa2	Aluviões recentes	Gleissolo
54	743197	7191262	Qt	Depósitos de talus, blocos em matriz argilosa	Gleissolo
55	772931	7210178	APImgc	Complexo Gnaissico-Migmático	Gleissolo
56	745509	7169072	Qm	Sedimentos marinhos	Gleissolo
57	742668	7173774	APImgm	Complexo Gnaissico-Migmático	Latossolo
58	713655	7188093	Qha	Sedimentos de deposição fluvial	Argissolo
59	712815	7186533	Qhc	Depósito de colúvios e talus	Argissolo
60	737136	7196078	Qha	Sedimentos de deposição fluvial	Argissolo
61	736154	7195382	APImgm	Complexo Gnaissico-Migmático	Argissolo
62	772295	7211612	Qhc	Depósito de colúvios e talus	Argissolo
63	772104	7210026	Qha	Sedimentos de deposição fluvial	Argissolo

Foram coletadas 63 amostras, abrangendo 6 classes de solos e 15 tipos de geologias (Tabela 1). No entorno de cada ponto selecionado (raio menor que 5 metros) foram coletadas cinco amostras simples na camada de 0 a 0,2 m de profundidade. Após a homogeneização das amostras simples, obteve-se cerca de 1 kg de solo em cada ponto amostral. A amostragem em área de mata e na camada superficial visou atender ao disposto na Resolução CONAMA 420/2009, que trata da determinação de valores de referência de qualidade para elementos-traço nos solos do Brasil.

### 2.3. Análises físicas, químicas e mineralógicas para caracterização das amostras de solo

As amostras de solo foram secas ao ar, moídas e passadas em peneira de malha de 2 mm para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA) para as determinações físicas, químicas e mineralógicas.

Os atributos físicos e químicos foram determinados de acordo com os procedimentos descritos por EMBRAPA (1997): pH em água, na relação solo/solução 1:2,5; acidez potencial não trocável (H), extraída com solução de acetato de cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup> a pH 7,0; teores trocáveis de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup>, extraídos com KCl 1 mol L<sup>-1</sup>; teores disponíveis de P e K<sup>+</sup>, extraídos com solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> e HCl 0,025 mol L<sup>-1</sup> (Mehlich-1) e; teores de

carbono orgânico pelo método Walkley-Black ( $K_2Cr_2O_7$  0,167 mol L<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado). De posse dos atributos químicos e da análise textural, obtida pelo método da pipeta, foram determinados os seguintes parâmetros (EMBRAPA, 1997; EMBRAPA, 2006): CTC efetiva; CTC pH 7,0; Atividade da fração argila.

Adicionalmente, foram determinados os teores e a composição química dos óxidos de Fe de baixa cristalinidade e mais cristalinos na fração silte + argila utilizando uma extração com oxalato de amônio 0,2 mol L<sup>-1</sup>, pH 3,0 (OA) (McKeague, 1978) e duas extrações com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB) (Mehra & Jackson, 1960) conforme detalhes apresentados por Melo et al., 2001). Os teores de Ferro foram determinados por colorimetria (utilizando ortofenantrolina). Após a lavagem do resíduo das extrações com solução de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> e água deionizada para remover o excesso de sais, foi determinada a quantidade de material extraída pelo OA e DCB através da diferença entre a massa seca (24 h em estufa a 60 °C) antes e após os tratamentos.

#### **2.4. Determinação dos teores de elementos-traço nas amostras de solo**

Os elementos-traço das amostras de solo foram extraídos por digestão ácida parcial com ácido nítrico e ácido clorídrico concentrados em proporção 3:1 em forno de micro-ondas conforme os procedimentos descritos no método USEPA 3051a (USEPA, 2007). Os ácidos usados possuíam padrão ultrapuro (Merck). A suspensão foi filtrada e passada para balão volumétrico de 25 mL e o volume do frasco completado com água ultrapura (Milli-Q). a determinação dos teores dos elementos-traço. (Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se, Sb, V, Zn) foi feita por Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Induzido (ICP-OES). Uma vez que, analiticamente, o valor de concentração zero não é determinado, o teor mínimo na solução de leitura pode ser estabelecido como o limite de detecção (LD) do aparelho usado (ICP-OES). O LD para cada elemento-traço estudado foi calculado usando a equação de Vandecasteele & Block (1997): LD = média de 10 leituras do branco das amostras + 3s; em que s é o desvio padrão das leituras. Nessas situações calculou-se o limite de detecção praticável dos solos, multiplicando o LD pelo fator de diluição das amostras para obtenção da solução de leitura.

A precisão e acurácia das determinações foram verificadas a partir de amostras de referência padrão do NIST – National Institute of Standards and Technology SRM 2709a San Joaquin Soil (Baseline trace element concentrations).

## **2.5. Obtenção dos valores de referência de qualidade (VRQ) dos elementos-traço nos solos da planície Litorânea do Paraná**

Foram determinados os VRQs de cada elemento-traço nos solos, através de análises de diagramas de percentil e de diferenciação de anomalias (Sierra et al., 2007). O procedimento estatístico foi realizado a partir da curva de distribuição normal, estabelecendo-se o percentil 75 e 90 da distribuição de frequência dos resultados analíticos, retirando-se previamente as anomalias (*outliers*), de acordo com as orientações do CONAMA (2009).

Para os elementos-traço em que os resultados analíticos de todas as amostras foram menores do que o limite de quantificação praticável (LQP) (menor quantidade de uma substância que pode ser determinada quantitativamente com precisão e exatidão) elegeu-se “<LQP” como sendo o VRQ do elemento (Paye et al, 2010; Santos, 2011). Para os elementos-traço cuja parte dos resultados analíticos foi menor que o LQP, foi considerado como resultado na matriz de dados o valor LQP/2. Para os demais, cujas leituras foram acima do LD, mantiveram-se os próprios teores obtidos.

## **2.6. Tratamento dos dados**

### **2.6.1. Análises Estatísticas**

Os resultados analíticos foram avaliados por análise descritiva e análise de correlação de Pearson ( $p < 0,05$ ). Foram realizadas correlações entre os teores dos elementos-traço e as características físicas, químicas e mineralógicas dos solos. Gráficos do tipo *box-plot* foram gerados para segregar possíveis efeitos das classes dos solos em suas características e nos teores de elementos-traço. Todos esses procedimentos foram realizados utilizando-se o programa estatístico STATISTICA versão 8.0.

### **2.6.2. Distribuição espacial dos atributos do solo e dos teores de elementos-traço da Planície Litorânea do Paraná**

Os pontos amostrais, definidos por GPS, foram integrados para criar um banco de dados com as coordenadas e o valor dos atributos do solo e dos teores dos elementos-traço. Foram utilizadas técnicas de interpolação espacial (inverso do quadrado da distância ponderada) para produzir mapas de simulação para cada parâmetro do solo. Este método pode ser classificado tanto como um interpolador exato como suavizante, e faz com que os pesos dos dados sejam avaliados durante o processo de interpolação, tal que a influência de cada

ponto é inversamente proporcional á distância da interseção dos pontos (Mazzini & Schettini, 2009). Para isso foi utilizado o software IDRISI versão 15.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização dos atributos físicos e químicos

As amostras apresentaram pH entre 3,26 e 5,38 (Tabela 2), condição que reduz a sorção e aumenta a solubilização e mobilidade da maior parte dos elementos-traço nos solos (Alloway, 1990; Rieuwerts, 2007). Aliado ao fato de que grande parte dos solos da região são arenosos devido ao predomínio de sedimentos marinhos, a Planície Litorânea possui grande potencial de perda de elementos-traço por lixiviação.

A ocorrência de horizonte hístico nos solos 5, 51 e 56 determinou os altos teores de CO: 175,8 g kg<sup>-1</sup>; 119,1 e 187,3 g kg<sup>-1</sup> respectivamente. Contudo, esses solos não foram classificados como Organossolos, pois os horizontes hísticos não apresentaram espessura mínima para esse enquadramento (SiBCS, 2013). A presença do carbono orgânico (CO) deve ajudar na retenção dos elementos-traço na superfície dos solos (0 a 0,2 m), principalmente no caso dos Espodossolos, que são os solos mais arenosos. A matéria orgânica do solo possui uma grande capacidade de troca catiônica e alguns elementos, como o Pb, acumulam em horizontes superficiais ricos em carbono (Zimdahl & Skogerboe, 1977). Os maiores teores de cátions foram observados nos Gleissolos formados a partir de sedimento marinho (mangues), provavelmente devido ao aporte de material proveniente da água do mar.

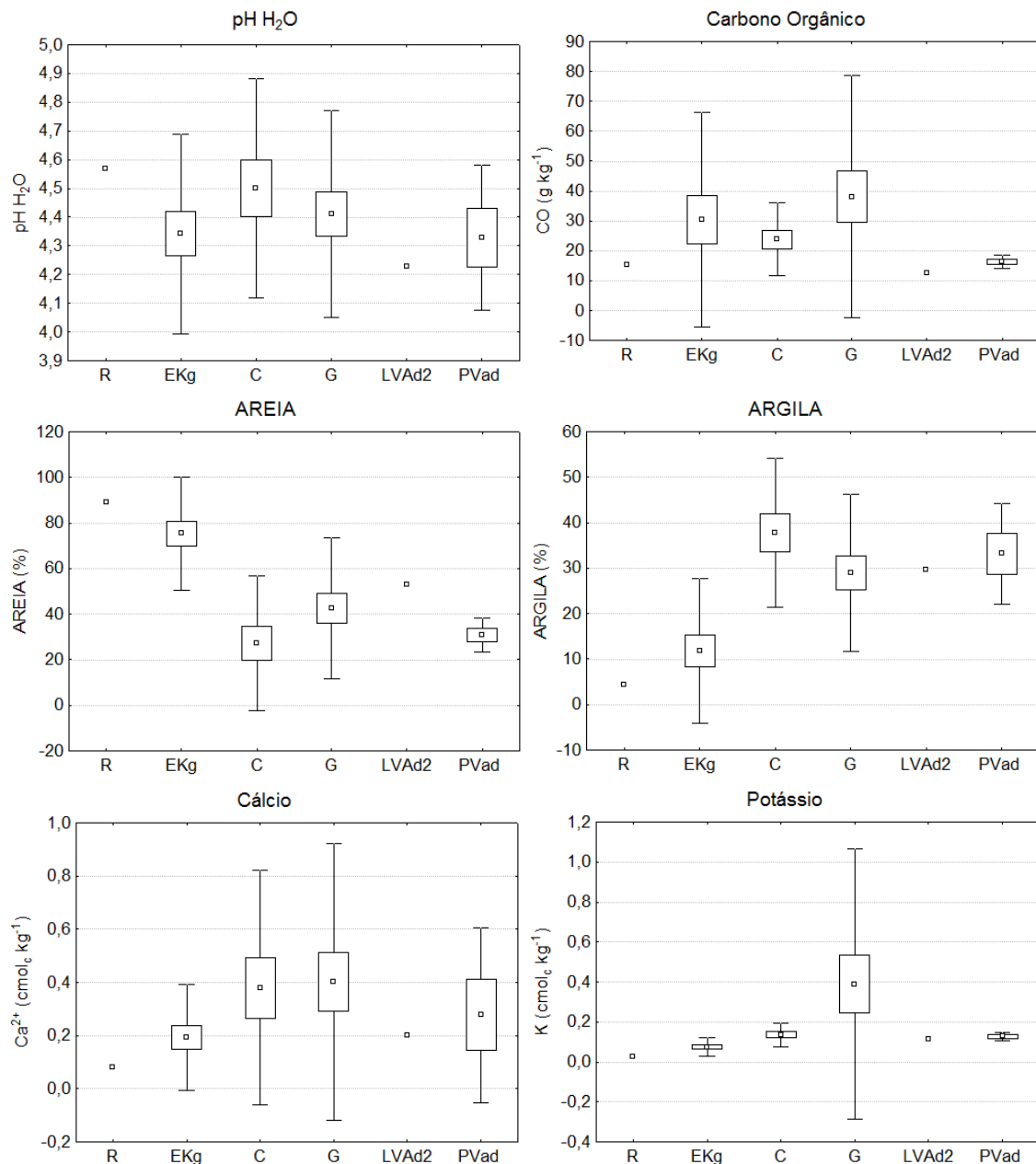
Tabela 2 – Caracterização física e química das amostras de solo da Planície Litorânea do Paraná.

	pH H <sub>2</sub> O	CO g kg <sup>-1</sup>	Na	K	Ca	Mg	Al	CTC	V %	P mg kg <sup>-1</sup>	Areia g kg <sup>-1</sup>	Argila
MÉDIA	4,40	29,64	1,12	0,20	0,31	0,25	2,57	13,32	10,15	9,32	488,7	257,4
MEDIANA	4,36	20,20	0,08	0,12	0,15	0,12	1,88	10,99	4,67	5,80	497,4	233,2
MAIOR	5,38	187,30	52,17	3,17	2,31	2,15	7,80	69,73	85,76	83,00	936,3	634,2
MENOR	3,26	6,00	0,03	0,03	0,07	0,01	0,09	2,15	1,98	2,40	1,7	23,5
S	0,26	17,29	1,90	0,16	0,26	0,22	1,62	6,78	8,88	6,11	296,5	169,1
CV%	0,06	0,58	1,69	0,80	0,83	0,88	0,63	0,51	0,87	0,66	0,61	0,66

\*CO: carbono orgânico; CTC: capacidade de troca catiônica; V: saturação por base.

Excluindo-se as ordens Neossolo e Latossolo, que foram representadas por apenas uma amostra de solo, observou-se diferença significativa apenas nos teores de areia entre os Espodossolos e Argissolos (Figura 5). Para os outros atributos, apesar da diferença nos

valores médios, como há grande variação entre as amostras de uma mesma ordem (alto desvio padrão) não se observou diferenças significativas entre as ordens. Mesmo pertencendo à mesma ordem, as amostras foram submetidas a diferentes fatores de formação, destacando-se a variedade de materiais de origem (Tabela 1). Os Gleissolos, na maioria dos atributos, apresentaram os maiores desvios padrão e a maior dispersão de materiais de origem. Os Gleissolos formados a partir de sedimentos marinhos apresentam uma concentração maior de íons, principalmente  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , acarretando uma maior variação na CTC. A fonte marinha explica essa concentração mais alta de cátions nesses solos, presentes na sua maioria na solução do solo, sem relação direta com as frações coloidais (Rossi & Matos, 2002; Prada-Gamero et al., 2004; e Bernini et al., 2006).



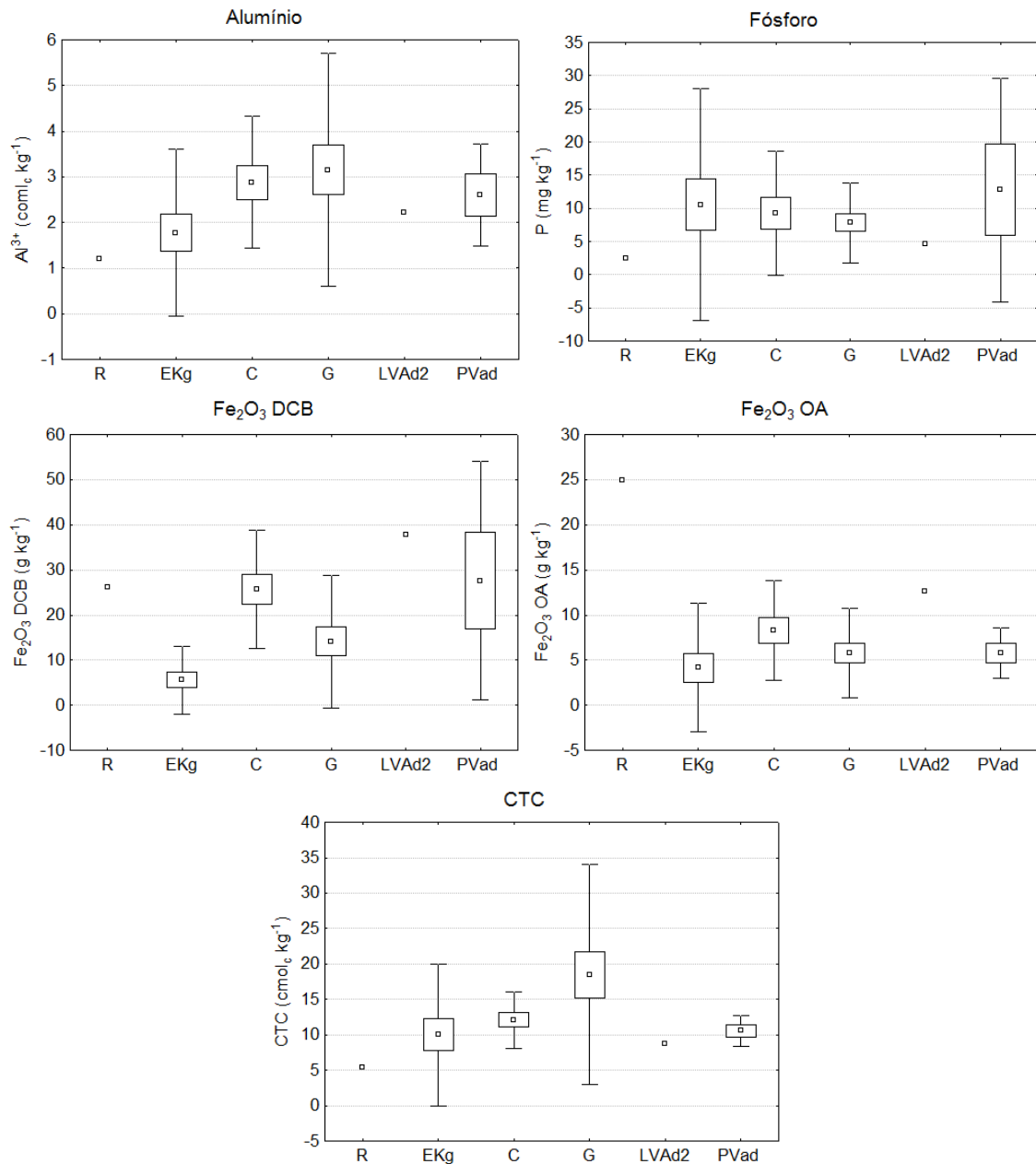


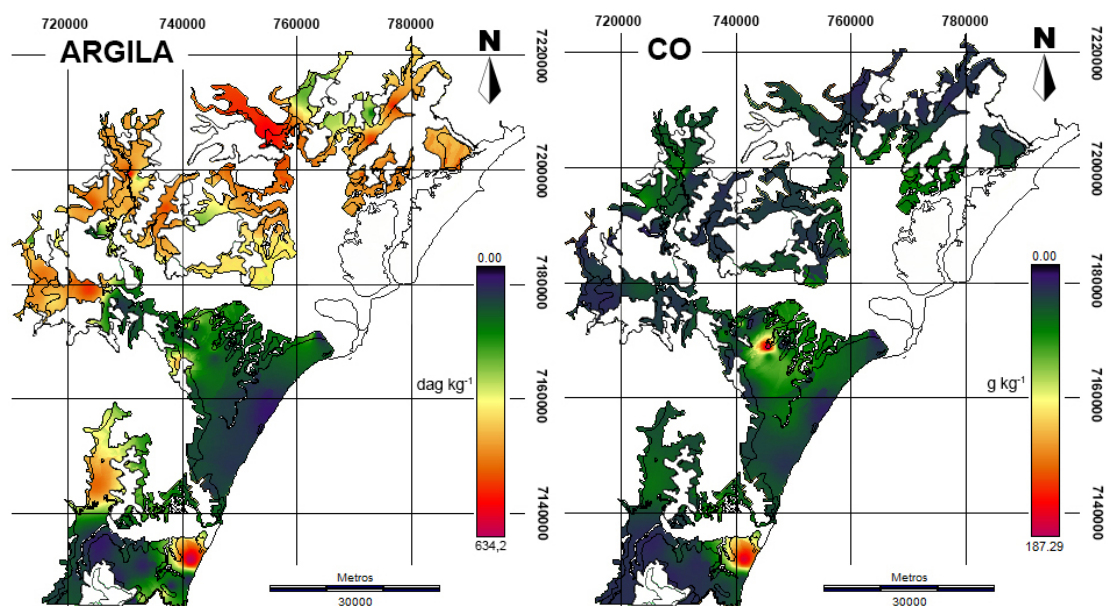
Figura 5 – Médias ( $\square$ ), erro padrão das médias ( $\square$ ) e desvios padrão ( $I$ ) dos atributos físicos e químicos comparando as diferentes ordens de solos (R – Neossolo; EKg – Espodossolo; C – Cambissolo; G – Gleissolo; LVAd – Latossolo; e PVad – Argissolo) da Planície Litorânea do Paraná. As ordens R e LVad não apresentam erro e desvio padrão, pois só havia uma amostra coletada para cada classe.

Os parâmetros físicos e químicos dos solos, aparentemente, foram mais afetados pela localização do ponto amostral do que o enquadramento em classes de solos, como os maiores teores de argila acompanhando a Serra do Mar e os morros isolados distribuídos na planície (Figura 6). Os processos erosivos dessas posições mais altas transportam sedimentos mais argilosos para a Planície, onde predominam os solos arenosos. Por consequência, verificou-se

coincidência entre as áreas com maiores teores de Fe amorfos extraídos pelo oxalato de amônio (Fe OA) e de Fe cristalino extraídos pelo ditionito-citrato-bicarbonato (Fe DCB). Em estudo com solos do Estado do Pernambuco, Santos (2011) também encontrou correlação entre os teores de Fe DCB e Fe OA. Os maiores teores de CO nas regiões mais centrais da Planície devem estar associados às condições de maior umidade dos solos.

Com relação aos valores de CTC verifica-se a forte influência da matéria orgânica na formação de cargas negativas nos solos; as duas áreas com maiores teores de CO também apresentaram maiores valores de CTC (Figura 6). Essas mesmas áreas também apresentaram maiores teores de Fe OA. A fração húmica e o excesso de água têm efeito inibidor na cristalização dos óxidos de Fe (Schwertmann, 1966; Schwertmann, 1991; Lindsay, 1991; Ketrot et al., 2006). Vários autores já demonstraram a associação positiva entre formas amorfas de Fe e matéria orgânica (McKeague et al., 1971; Whitbread, 1995; Ghidin et al., 2006; Barbar & Melo, 2008; e Oliveira Junior, 2011).

A importância das frações coloidais dos solos também ficou evidente na distribuição espacial dos teores de P (Figura 6), onde a área com maior teor de argila e as duas porções com maiores teores de CO também apresentaram maiores teores de P disponível para as plantas. A forte associação entre matéria orgânica e P já foi amplamente discutida na literatura (Dalton et al., 1952; Walker & Adams, 1958; Saunders, 1965; Tate & Salcedo, 1988; House & Denison, 2002).



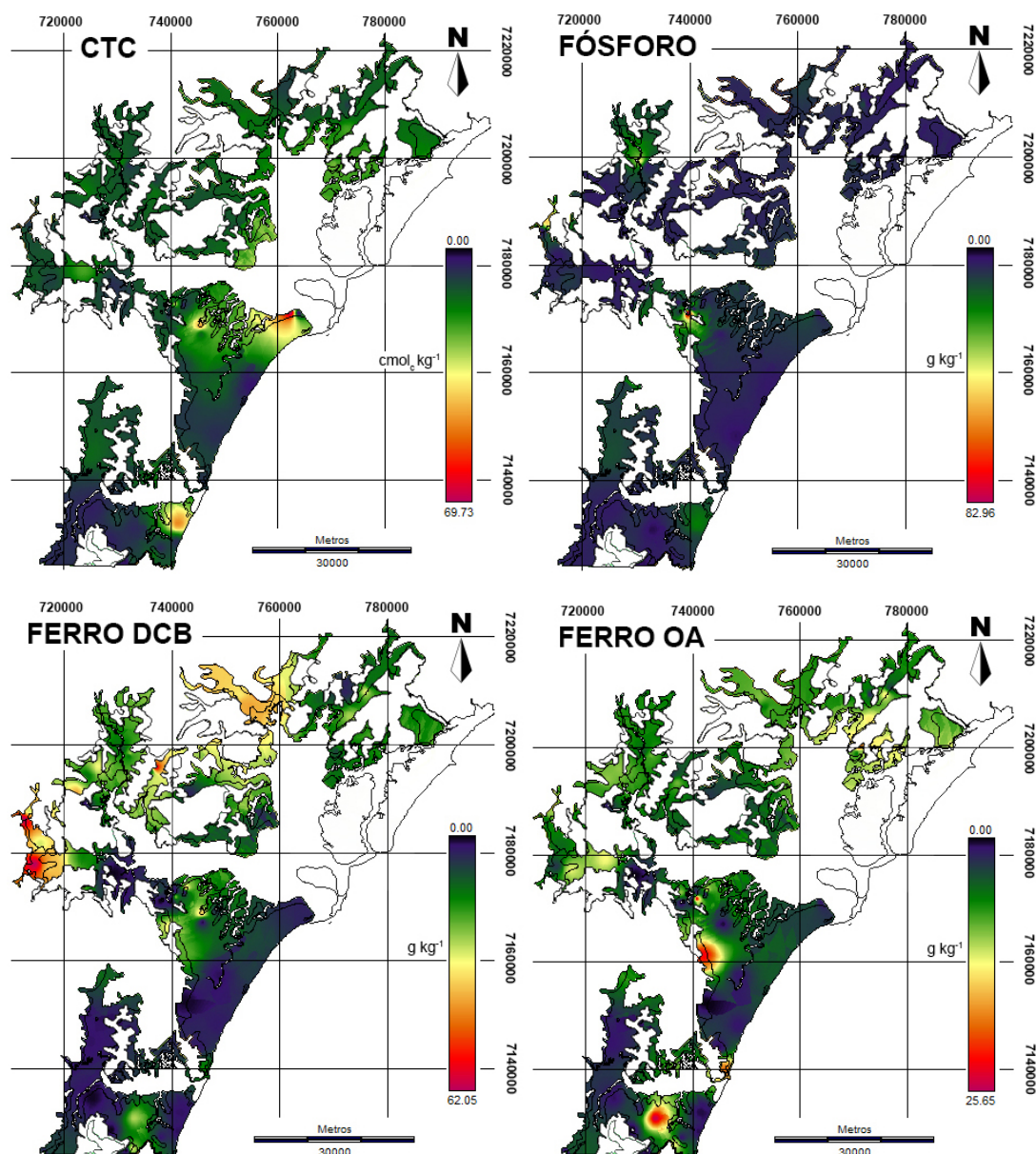


Figura 6 - Distribuição espacial de algumas características dos solos da Planície Litorânea do Paraná.

### 3.2. Teores naturais de elementos-traço nos solos da Planície Litorânea do Paraná

Os limites de detecção (LD) para os elementos-traço pelo ICP-OES foram baixos, com teores mínimos detectáveis variando de 0,0008 a 0,0523 mg L<sup>-1</sup> (Tabela 3). Para o Zn, considerando o fator de diluição usado na extração (50 x) e o valor de LD, o teor mínimo detectável ou limite de quantificação praticável (LQP) no solo seria 2,65 mg kg<sup>-1</sup>. Já para o Cd, o valor de LQP reduziu para 0,04 mg kg<sup>-1</sup>.

Os valores de recuperação dos elementos-traço por meio da leitura do padrão NIST (NIST, 2010) podem ser considerados satisfatórios. Comparando os valores médios de



recuperações obtidos no presente trabalho com os valores médios de recuperações de outros trabalhos compilados por NIST (2010) têm-se as seguintes variações: Zn (83% no presente estudo vs 77% NIST); As (99% vs 74%), Pb (88% vs 53%), Cr (54% vs 41%), V (64% vs 44%), Ba (37% vs 39%), Cu (79% vs 81%), Ni (73% vs 77%), e Cd (134% vs 110%).

Os teores naturais médios de elementos-traço foram bastante variáveis em relação a padrões internacionais e de outros estados do Brasil (Tabela 4): todos os teores inferiores aos teores obtidos na Itália, maioria inferiores aos teores da China, Irlanda e USA; maioria superiores aos teores da Polônia; maioria inferiores aos teores de Minas Gerais; maioria superiores aos teores do Espírito Santo, Mato Grosso/Rondônia e Pernambuco.

Tabela 3 – Comprimentos de onda selecionados, limites de detecção e limites de quantificação praticável por ICP-OES.

Elemento	$\lambda$ nm	LD mg L <sup>-1</sup>	LQP mg kg <sup>-1</sup>
Ag	328,07	0,0037	0,1843
As	188,98	0,0297	1,4864
Ba	455,40	0,0147	0,7329
Cd	214,44	0,0008	0,0417
Co	238,89	0,0035	0,1749
Cr	267,72	0,0127	0,6342
Cu	327,39	0,0176	0,8785
Mo	202,03	0,0115	0,5754
Ni	231,60	0,0076	0,3799
Pb	220,35	0,0164	0,8196
Sb	206,83	0,0157	0,7844
Se	196,03	0,0317	1,5841
V	292,40	0,0056	0,2793
Zn	213,86	0,0523	2,6494

<sup>(1)</sup>Limite de detecção = média de 10 leituras x 3(s). <sup>(2)</sup> Limite de quantificação praticável = LD x fator diluição (FD). FD = 50.

No trabalho conduzido por Paye et al. (2010) com amostras de solo originados de diferentes materiais de origem (desde sedimentos inconsolidados, a rochas graníticas) no estado do Espírito Santo, mesmo usando método mais drástico de extração (extração fluorídrica), os teores de elementos-traço foram inferiores aos observados na Planície Litorânea do Paraná. As únicas exceções foram os maiores teores de (6,8 mg kg<sup>-1</sup>) e Co (8,6 mg kg<sup>-1</sup>) no Espírito Santo. O mesmo comportamento foi observado para solos de Pernambuco, onde os altos teores naturais de Ba foram atribuídos à mineralogia feldspática

das frações dos solos (Biondi et al., 2011). Dessa forma, mesmo com a forte influência de sedimentos marinhos arenosos, os solos da Planície Litorânea do Paraná apresentaram teores médios relativamente altos de elementos-traço quando se comparou com os dados de estudos em outros estados, onde se coletaram amostras em toda a extensão dos estados e em solos desenvolvidos de diferentes materiais de origem. O teor médio de Cr do presente estudo foi da ordem de 44,2 mg kg<sup>-1</sup>; o teor máximo deste elemento-traço foi de 519,2 mg kg<sup>-1</sup>, observado para a amostra 60. Por estar próximo à Serra do Mar, este teor pode estar relacionado ao material de origem.

Tabela 4 – Média das amostras com leitura > LD (de um total de 63 amostras) dos teores naturais pseudo-totais de elementos-traço para solos da Planície Litorânea do Estado do Paraná e teores encontrados em outros países (China, Irlanda, Itália, Estados Unidos da América, Polônia), e estados do Brasil.

elemento	N	média	CV	CHI <sup>(1)</sup>	IRL <sup>(2)</sup>	ITA <sup>(3)</sup>	USA <sup>(1)</sup>	POL <sup>(4)</sup>	MG <sup>(5)</sup>	ES <sup>(6)</sup>	MT/RO <sup>(7)</sup>	PE <sup>(8)</sup>
Ag	30	0,37	31,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
As	47	4,39	38,03	9,2	-	-	5,2	2,6	-	6,8	-	0,4
Ba	63	70,79	91,94	-	-	-	-	271,2	-	-	-	99,1
Cd	55	0,64	77,17	0,07	0,5	-	1,6	-	0,5	<LD	<LD <sup>(9)</sup>	0,6
Co	7	0,61	65,21	-	-	-	20,0	3,6	16,5	8,6	20,3	3,5
Cr	63	44,2	112,46	53,9	49,5	100,0	37,0	16,8	100,1	41,1	39,4	27,1
Cu	59	12,1	83,11	20,0	16,9	51,0	17,0	6,3	30,9	5,6	16,5	7,2
Mo	49	1,57	55,78	1,2	-	-	0,6	-	-	1,4	-	-
Ni	60	13,55	104,84	23,4	13,5	46,0	13,0	7,4	30,1	6,7	1,3	6,0
Pb	62	10,4	65,63	23,6	30,4	21,0	16,0	18,8	3,9	8,8	8,1	11,2
Sb	39	3,46	58,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Se	10	2,49	26,89	-	-	-	-	0,1	-	-	-	-
V	63	37,12	85,56	-	-	87,0	-	18,4	-	-	-	-
Zn	63	30,4	70,01	67,7	70,3	89,0	48,0	40,3	13,1	22,6	6,8	22,5

<sup>(1)</sup>Chen et al. (1991) e Guilherme et al., (2005); <sup>(2)</sup>Salonen & Korkka-Niemi, 2007; <sup>(3)</sup>Angelone & Bini, 1992;

<sup>(4)</sup>Dudka, 1992 e Dudka & Markert, 1992; <sup>(5)</sup>Caires, 2009 <sup>(6)</sup>Paye et al., 2010 <sup>(7)</sup>Santos, 2011; <sup>(8)</sup>Biondi, 2010

<sup>(9)</sup>Abaixo do limite de detecção (ES – 0,64 µg L<sup>-1</sup> e MT/RO – 0,60 µg L<sup>-1</sup>); <sup>(10)</sup>Dados não avaliados.

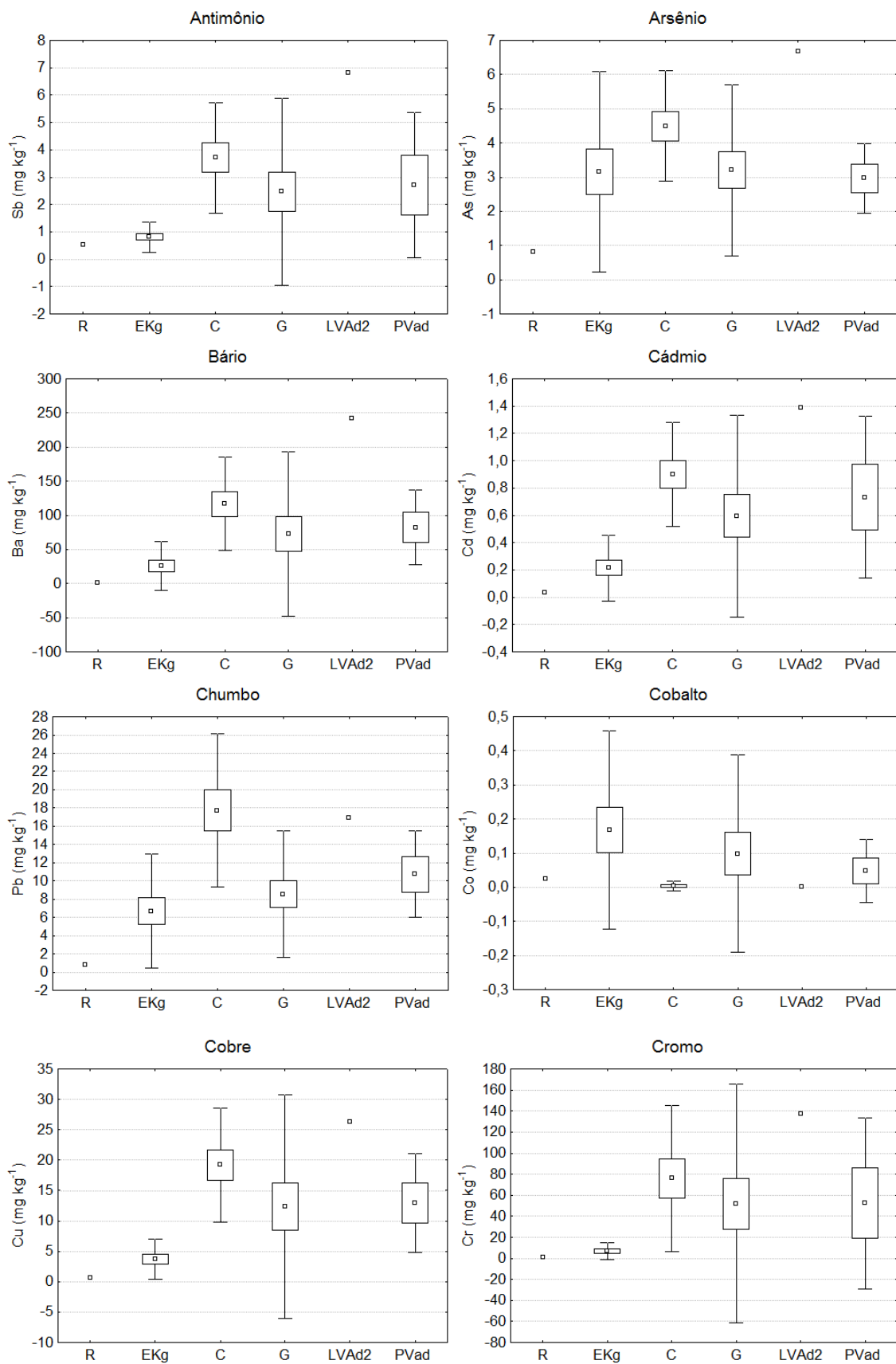
Verificou-se clara tendência dos teores de elementos-traço serem inferiores nos Espodosolos em relação às outras ordens de solo, mesmo os altos desvios padrões dos dados terem dificultado essas comparações (Figura 7). Essa tendência é coerente com os maiores teores de areia dessa classe de solo (Figura 6), o que deve determinar menor reserva mineral e tamponamento de elementos-traço. Houve diferenças significativas entre os Espodosolos (mais arenosos – Figura 5) e Cambissolos (mais argilosos – Figura 5) para os teores de Sb, Cd, Cu, Ni, V e Zn (Figura 7). Essa mesma associação entre teores de elementos-traço com

solos mais argilosos pode ser observada nos menores valores médios de elementos-traço na única amostra de Neossolo Quartzarênico (Figura 7).

Observou-se um comportamento atípico em relação aos teores de Pb na ordem dos Espodossolos, onde o teor médio do metal foi de  $6,7 \text{ mg kg}^{-1}$  (Figura 7), valor próximo à média geral tomando-se todas as amostras ( $10,4 \text{ mg kg}^{-1}$  Tabela 4). Em comparação com cinco outros estados, os teores médios de Pb da Planície Litorânea do Paraná são superiores aos de Minas Gerais, Espírito Santo, e Mato Grosso/Rondônia (Tabela 4). Por ter sido uma região de intensa ocupação humana ao longo de séculos, mesmo tomando o cuidado de proceder a coleta dos solos em áreas sob mata nativa, a dispersão de poluentes atmosféricos possivelmente aumentaram os teores de elementos-traço nos solos da planície. Durante o período de veraneio é comum a ocorrência de extensos engarrafamentos de veículos nas estradas do litoral paranaense. Das emissões de Pb lançado por automóveis, 20 a 60% são depositados próximos à fonte geradora, o que é observado pelos altos teores deste metal nos vegetais e nos solos ao longo das rodovias de tráfego intenso (Turer & Maynard, 2003). O nível de dispersão da pluma de contaminação atmosférica também é influenciada pela velocidade dos ventos e precipitação (Vanz et al., 2003).

O Co apresentou 89% dos resultados com teores abaixo do limite de quantificação praticável (LQP) do método analítico (Tabela 4). Isso pode ser explicado pelo fato de o Co não ocorrer de forma isolada na natureza, estando normalmente associado a outros elementos, como sulfetos e óxidos de Fe e Mn (Wilson, 1953; Hem, 1985; Krupka & Serne, 2002; WHO, 2006), minerais mais associados às rochas básicas (Young, 1957; e Carr & Turekian, 1961).

A presença de Se acima do LD em poucas amostras (16%) pode ser devido ao seu LQP mais alto em relação aos outros elementos ( $1,58 \text{ mg kg}^{-1}$ ); isto faz com que a média das amostras com resultado  $>\text{LD}$  também seja mais alta ( $2,49 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Geralmente o teor de Se no solo é mais baixo, porém dependendo do material de origem pode chegar até  $1200 \text{ mg kg}^{-1}$  (Brobst & Pratt, 1973). Áreas com mal drenadas e com maiores teores de matéria orgânica pode influenciar no teor de Se (Aubert & Pinta, 1980); sendo esta a provável razão dos teores encontrados neste estudo. As amostras de solo com maior teor de carbono orgânico (ponto 5, com  $175,8 \text{ g kg}^{-1}$ ; e ponto 56 com  $187,3 \text{ g kg}^{-1}$ ) também apresentaram os maiores teores de Se ( $3,68 \text{ mg kg}^{-1}$ ; e  $4,26 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente).



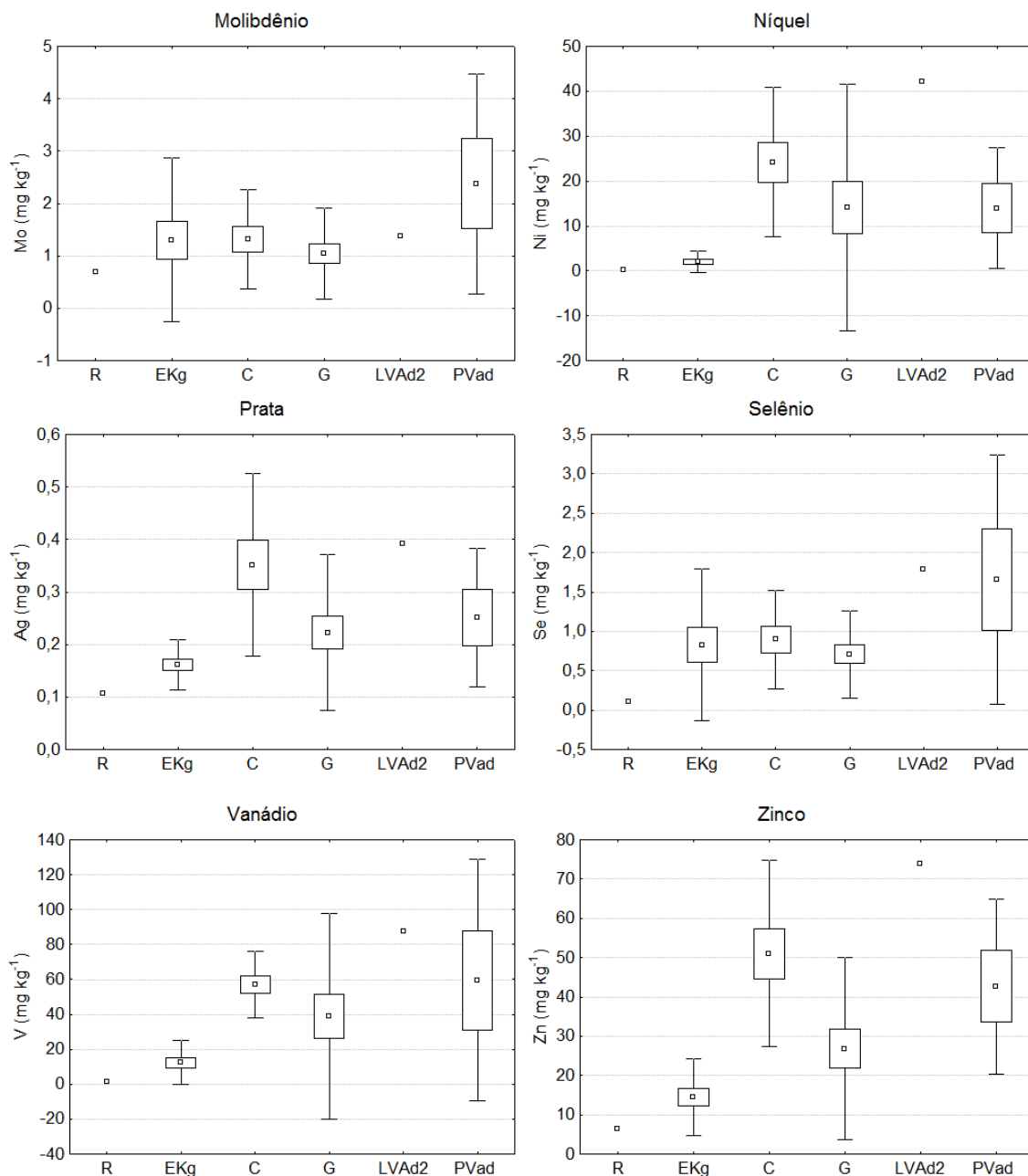


Figura 7 – Médias ( $\bar{x}$ ), erro padrão das médias ( $\square$ ) e desvios padrão ( $I$ ) dos elementos-traço comparando as diferentes ordens de solos (R – Neossolo; EKg – Espodossolo; C – Cambissolo; G – Gleissolo; LVAd – Latossolo; e PVad – Argissolo) da Planície Litorânea do Paraná. As ordens R e LVad não apresentam erro e desvio padrão, pois só havia uma amostra coletada para cada.

Os maiores valores dos coeficientes de correlações entre as características e teores de elementos-traço dos solos foram encontrados para a fração argila (Tabela 5). Os solos mais argilosos tiveram influência de sedimentos de massa (colúvios) da Serra do Mar ou foram resultados de deposições fluviais com sedimentos mais ricos nessa fração coloidal. Essa

deposição de material mineral mais fino deve ter contribuído para aumentar os teores de elementos-traço na planície coberta por sedimentos arenosos.

Com relação à qualidade da fração argila, os valores dos coeficientes de correlação sugerem que os óxidos de Fe cristalinos foram importantes para manutenção dos elementos-traço nos solos, conforme observado por outros autores (Lee et al., 1997; Fadigas et al., 2006; e Paye et al., 2010).

Dentre os elementos-traço (Tabela 6), apenas Co, Mo e Se não apresentaram correlação com outros elementos, provavelmente devido ao grande número de amostras com teor <LD nos solos estudados. Por outro lado, o V e o Zn apresentaram correlação significativa com todos os elementos-traço, com exceção dos anteriormente citados.

Tabela 5 – Coeficientes de correlação linear simples (r) entre atributos do solo e os teores pseudo-totais de elementos-traço na Planície Litorânea do Paraná.

Elemento	pH H <sub>2</sub> O	CO	S	Al	P	CTC	AREIA	ARGILA	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> DCB	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> OA
Ag	0,00	-0,08	0,03	0,16	-0,11	0,04	-0,46*	0,46*	0,69*	0,08
As	-0,19	0,14	0,06	0,61*	-0,10	0,32*	-0,71*	0,72*	0,57*	0,33*
Ba	0,08	0,02	0,06	0,15	0,07	0,02	-0,51*	0,53*	0,55*	0,08
Cd	-0,03	-0,07	0,01	0,29*	-0,08	0,05	-0,63*	0,62*	0,82*	0,16
Co	0,07	0,03	0,58*	-0,09	0,03	0,45*	-0,05	0,05	-0,15	-0,04
Cr	0,01	-0,14	-0,01	0,10	-0,05	-0,05	-0,35*	0,42*	0,64*	0,02
Cu	0,07	-0,02	0,08	0,14	0,01	0,03	-0,60*	0,55*	0,67*	0,09
Mo	0,16	0,02	0,16	0,11	-0,11	0,14	-0,32*	0,28*	-0,09	-0,05
Ni	0,07	-0,12	0,07	0,07	0,03	-0,04	-0,47*	0,48*	0,66*	0,07
Pb	0,00	0,09	0,01	0,39*	-0,03	0,14	-0,72*	0,66*	0,47*	0,18
Sb	0,01	-0,15	-0,04	0,15	-0,07	-0,07	-0,45*	0,50*	0,72*	0,06
Se	-0,25*	0,23	-0,04	0,20	-0,04	0,15	-0,23	0,29*	0,03	-0,07
V	0,01	-0,09	-0,02	0,24	-0,08	0,02	-0,53*	0,54*	0,69*	0,07
Zn	0,01	-0,01	0,13	0,20	0,10	0,09	-0,68*	0,59*	0,57*	0,14

\*: significativo a 5 %; \*\*: CO: carbono orgânico; S: soma de bases.

Não houve correlação entre teores de elementos-traço e carbono orgânico (Tabela 5), uma vez que a fonte primária dos elementos-traço (teores naturais) foi o intemperismo de minerais primários durante a pedogênese dos solos. A matéria orgânica se torna mais importante na dinâmica dos elementos-traço em um segundo momento, com a gradual transferência desses elementos da fase mineral para a fase orgânica dos solos. No presente trabalho, devido ao predomínio de solos arenosos e de textura média, o efeito da matéria orgânica na formação de cargas negativas na camada de 0 a 0,2 m foi mais importante que a

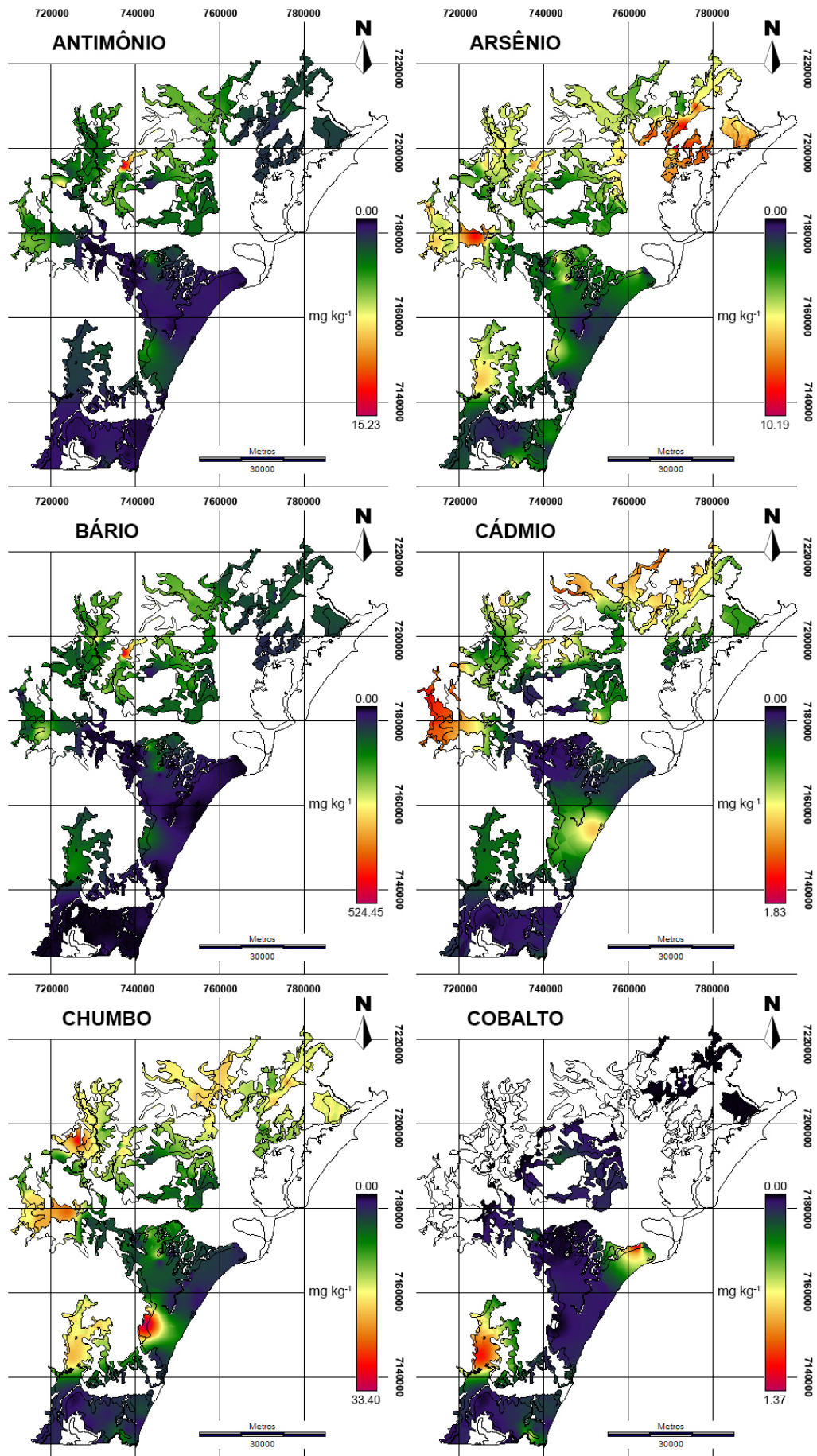
contribuição da fração argila, o que resultou em ausência de correlações significativas entre teores de elementos-traço e CTC.

Tabela 6 – Matriz de correlações (r) entre e os teores pseudo-totais de elementos-traço da Planície Litorânea do Paraná.

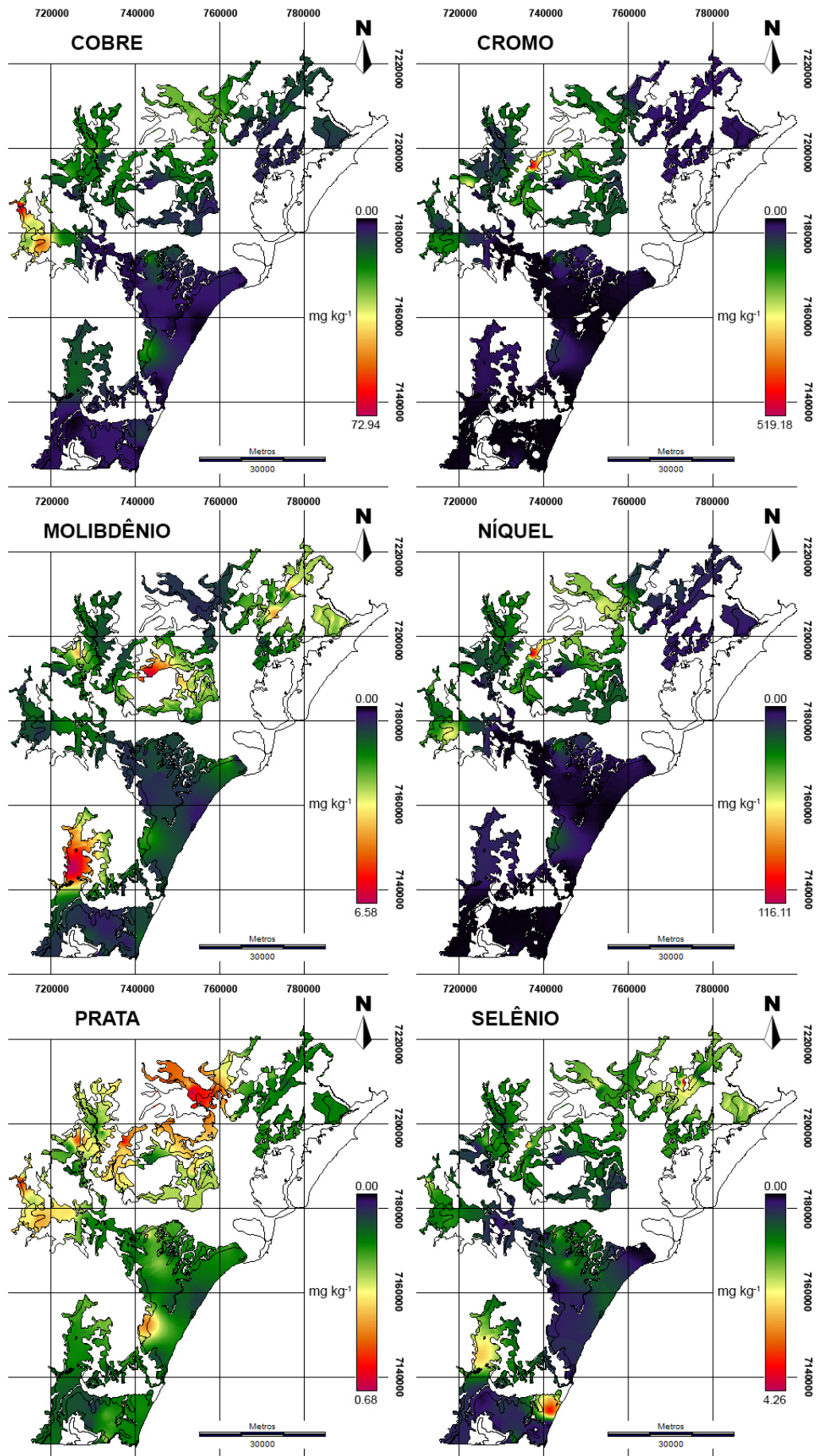
Elemento	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
Ag	1,00	0,43*	0,58*	0,81*	-0,12	0,65*	0,69*	-0,08	0,75*	0,55*	0,74*	0,06	0,72*	0,70*
As		1,00	0,53*	0,68*	0,09	0,38*	0,47*	0,33*	0,42*	0,73*	0,51*	0,17	0,53*	0,59*
Ba			1,00	0,67*	-0,06	0,81*	0,548	0,06	0,91*	0,61	0,83*	0,07	0,47*	0,71*
Cd				1,00	-0,11	0,69*	0,87*	0,02	0,75*	0,64*	0,83*	0,17	0,91*	0,82*
Co					1,00	-0,10	-0,08	0,42*	-0,10	-0,01	-0,13	0,09	-0,08	-0,06
Cr						1,00	0,47*	-0,12	0,92*	0,33*	0,95*	0,07	0,57*	0,47*
Cu							1,00	0,00	0,62*	0,58*	0,62*	0,17	0,87*	0,80*
Mo								1,00	-0,10	0,36*	-0,06	0,25*	0,03	0,08
Ni									1,00	0,50*	0,92*	0,04	0,57*	0,69*
Pb										1,00	0,50*	0,09	0,47*	0,79*
Sb											1,00	0,11	0,71*	0,64*
Se												1,00	0,25*	0,11
V													1,00	0,67*
Zn														1,00

\*: significativo a 5 %

A associação entre os elementos-traço é facilitada quando a diferença entre seus raios iônicos forem inferiores a 30%, considerado o limite superior para a ocorrência de substituição isomórfica a baixas temperaturas na estrutura de minerais primários e secundários (Klein & Hurlbut, 1993; Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Considerando-se o valor mínimo de  $r = 0,7^*$  para as correlações entre os elementos-traço (Tabela 6), têm-se as seguintes relações, com os respectivos valores percentuais entre parênteses de diferença entre raios iônicos dos elementos envolvidos (valores iguais ou menores a 30%): 1)  $\text{Ag}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  (9%),  $\text{Ni}^{2+}$  (24%),  $\text{Sb}^{3+}$  (10%),  $\text{V}^{3+}$  (20%),  $\text{Zn}^{2+}$  (20%); 2)  $\text{Sb}^{3+}/\text{Cd}^{2+}$  (8%),  $\text{Cr}^{2+}$  (0%),  $\text{Ni}^{2+}$  (23%),  $\text{V}^{3+}$  (22%); 3)  $\text{V}^{3+}/\text{Cd}^{2+}$  (30%),  $\text{Cu}^{2+}$  (7%); 4)  $\text{Cr}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$  (23%); 5)  $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  (30%); 6)  $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$  (7%). Apenas para algumas correlações maiores que  $0,7^*$  a diferença de raios foram superiores a 30%:  $\text{As}^{3+}/\text{Pb}^{2+}$ ;  $\text{Ba}^{2+}/\text{Cr}^{2+}$ ;  $\text{Ba}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Ba}^{2+}/\text{Sb}^{3+}$ ;  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ ;  $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ . Nesses casos, a ocorrência no mesmo ambiente pode ser explicada pela simples afinidade geoquímica dos elementos, como por exemplo: Ba/Cr possuem caráter litofílico (encontrado na litosfera em silicatos); Cd/Ni e Pb/Zn apresentam afinidade calcofílica (associado a minerais sulfetados) (Tume et al, 2010). Os mesmos autores ainda afirmam que a correlação positiva entre elementos de afinidade contrária (como Ba/Ni) indica a existência de outros fatores (como matéria orgânica e argila) que podem concentrar elementos.







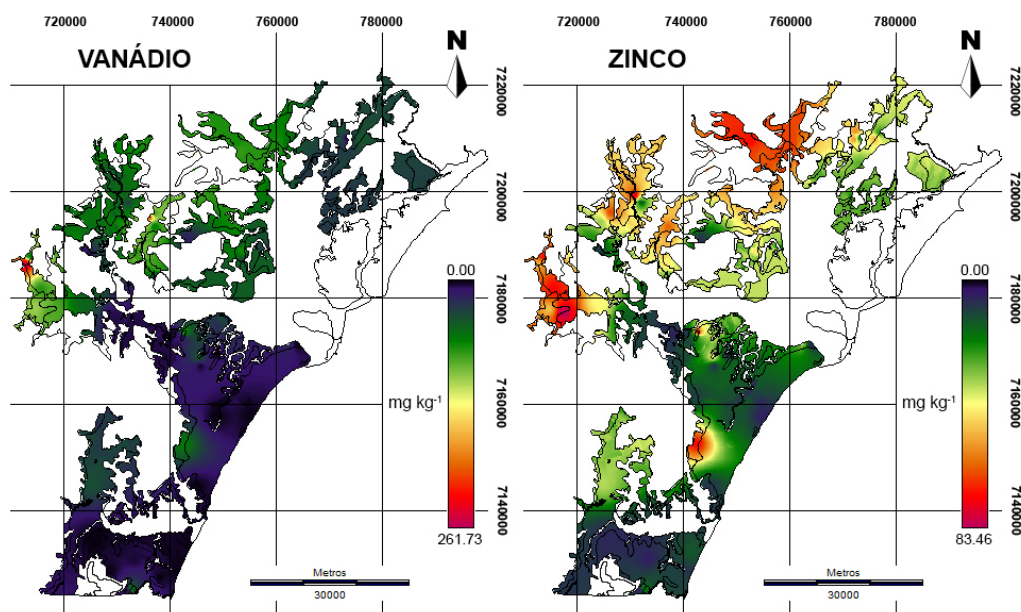


Figura 8 – Mapas de espacialização dos atributos químicos e físicos, e de teores pseudo-totais dos elementos-traço.

A matriz de correlação entre os teores de elementos-traço (Tabela 6) trabalha com o conjunto dos dados. Já a sobreposição dos mapas da figura 8 permite a observação de associações locais no terreno. Podem-se destacar a formação dos seguintes grupos de elementos-traço: 1) Cu, Cd e V; todos com apenas uma área confinada com maiores teores, mais a oeste da Planície, próximo à Serra do Mar; 2) Sb, Cr, Ni e Ba; uma área com maiores teores mais ao noroeste da Planície; e 3) As e Pb; três pequenas áreas separadas ao norte, a oeste e mais ao Sul da Planície; 4) Ag e Zn, com áreas de maiores teores próximas à Serra do Mar, a oeste, noroeste e uma área um pouco mais ao sul. Todas essas áreas com maiores teores de elementos-traço estão na base da Serra do Mar, evidenciando, mais uma vez, a influência de sedimentos mais argilosos no incremento dos teores desses elementos. Como o migmatito da Serra do Mar apresenta diferentes fácies geológicas (Almeida & Carneiro, 1998), essas diferenças locais podem ter determinado o desmonte e transporte de sedimentos com teores distintos de elementos-traço, o que contribuiu para a formação dos grupos listados acima.

A distribuição de Pb e Ag segue padrão semelhante. Esses dois elementos geralmente são encontrados associados na natureza (Simmons et al., 1988 e Barbour & Macedo, 1991), por isso a relação entre eles nos mapas, com os maiores teores correspondendo na imagem. Barbour et al. (1988) em estudo no Vale do Ribeira (PR) encontraram alta correlação entre os teores de Ag e Pb, comprovando sua associação.

### 3.3. Estabelecimento de valores de referência de qualidade (VRQ) de elementos-traço nos solos da Planície Litorânea do Paraná

Na Tabela 7 são apresentados os VRQ para elementos-traço em solos da Planície Litorânea do Estado do Paraná, obtidos a partir dos percentis 75 e 90 (quartil superior) de seus teores pseudo-totais, após a exclusão dos valores amômalos (*outliers*).

Fadigas et al. (2006) determinaram os VRQ para amostras de solos coletadas de diferentes regiões do Brasil e em relação ao quartil superior médio (P75), os valores para Cd ( $0,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ), Cr ( $41 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Zn ( $30 \text{ mg kg}^{-1}$ ) foram inferiores, Co ( $8 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Cu ( $25 \text{ mg kg}^{-1}$ ) foram superiores, e para Pb ( $20 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e Ni ( $17 \text{ mg kg}^{-1}$ ) ficaram próximos aos da Planície Litorânea do Paraná. Os valores encontrados para os quartis superiores no presente estudo foram maiores em relação aos valores do Estado do Espírito Santo (Paye et al., 2010) para Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn; menores para As e Co, e próximo para Mo.

Já em relação ao Estado de Minas Gerais (Caires, 2009), a tendência foi contrária, com apenas Cd e Zn apresentando VRQs inferiores aos da Planície Litorânea do Paraná. Grandes variações nos VRQs também têm sido observadas para solos em outras partes do mundo (Pérez-Sirvent et al., 2010; Sultan & Shazili, 2009; Micó et al., 2007; Guillén et al., 2011; Brus et al., 2009; Roca-Pérez et al., 2010).

Tabela 7 – Valores de referência de qualidade para solos na Planície Litorânea do Paraná comparado com os valores obtidos para outros Estados<sup>(1)</sup>.

Elemento	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
mg kg <sup>-1</sup>														
média	0,21	3,47	70,79	0,56	0,15	44,2	11,36	1,28	12,92	10,24	2,29	1,06	37,12	30,4
mínimo	0,09	0,74	1,63	0,02	0,09	0,91	0,44	0,29	0,19	0,41	0,39	0,79	1,06	4,94
máximo	0,68	10,19	524,49	2,54	1,37	519,22	72,95	6,58	116,12	33,4	15,23	4,26	261,75	83,46
P 75	0,29	4,78	111,42	1,02	<0,17	48,79	17,89	1,44	17,22	16,95	3,12	<1,58	60,24	52,47
P 90	0,44	6,67	167,59	1,36	0,22	137,37	26,39	2,49	39,47	19,83	5,65	1,97	79,07	70,59
MG <sup>(2)</sup>	-(7)	8,00	-	<0,4	-	75,00	49,00	-	21,50	19,50	-	-	-	46,50
ES <sup>(3)</sup>	-	<12,83	-	<0,13	10,21	54,13	5,91	1,74	9,17	<4,54	-	-	-	29,87
RO/MT <sup>(4)</sup>	-	0,44	-	<0,3	21,30	44,80	20,60	-	2,10	9,00	-	-	-	3,00
SP <sup>(5)</sup>	0,25	3,50	75,00	<0,5	13,00	40,00	35,00	<0,4	13,00	17,00	<0,5	0,25	275,00	60,00
CONAMA <sup>(6)</sup>	2,00	15,00	150,00	1,30	25,00	75,00	60,00	30,00	30,00	72,00	2,00	5,00	-	300,00

<sup>(1)</sup>VRQ pelo Percentil 75 para os Estados de MG, ES e RO/MT; <sup>(2)</sup>Caires, 2009; <sup>(3)</sup>Paye et al., 2010; <sup>(4)</sup>Biondi, 2010; <sup>(5)</sup>CETESB, 2005; <sup>(6)</sup>Valores de Prevenção, sugerido por CONAMA, 2009; <sup>(7)</sup>Dados não avaliados.

As diferenças nos valores devem-se a diferenças na composição do material de origem dos solos estudados, além de outros fatores e processos pedogenéticos que atuam nos solos. Dessa forma, os dados da Tabela 7 reforçam o disposto na Resolução CONAMA (2009), onde

cada estado e o Distrito Federal devem determinar os próprios VRQs para elementos-traço e para poluentes orgânicos. Em estudo geoquímico em horizonte B de solos do Paraná, a Mineropar (2005) encontrou grandes variações nos teores de elementos-traço entre as regiões fisiográficas do Estado.

Diferenças entre técnicas analíticas empregadas nas determinações também contribuem para a variabilidade dos resultados (Amaral Sobrinho et al., 1997; Fadigas et al., 2006). Nesse sentido, as comparações com os dados do Espírito Santo devem ser analisadas com cuidado, pois Paye et al. (2010) fizeram a abertura das amostras utilizando a extração total com ácido fluorídrico (método EPA 3052).

Em relação aos VRQ para o Estado de São Paulo (CETESB, 2005), cujos valores de referência são muito utilizados para estudos em outros Estados (Wowk & Melo, 2005; Barros et al., 2008; Andrade et al., 2009; Kummer et al., 2011), apenas Pb e Ag apresentaram valor correspondente; para As, Ba, Cd, Cr, Mo, Ni, Sb e Se os valores foram maiores para a Planície Litorânea do Paraná.

Considerando-se o percentil 75, os teores naturais de Sb ( $3,12 \text{ mg kg}^{-1}$ ) na Planície Litorânea do Paraná estaria acima até mesmo do valor de prevenção estabelecido pelo CONAMA (2009) ( $2 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Esse mesmo órgão ambiental definiu o valor de prevenção como concentração de valor limite de determinada substância no solo ou na água, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais. A exemplo do que foi feito no estado de Minas Gerais para o Cd (Caires, 2009), nesse caso o VRQ para Sb teria que ser o próprio teor de prevenção estabelecido pelo CONAMA (2009). Haveria mais sobreposição entre esses dois parâmetros (VRQ e prevenção) se fossem considerados os VRQs da Planície Litorânea do Paraná determinados com base no percentil 90, que é menos restritivo ambientalmente; os VRQs para Ba, Cd, Cr, Ni e Sb foram superiores aos valores de prevenção (Tabela 7).

Como a resolução do CONAMA nº 420/2009 (CONAMA, 2009) estabelece que o VRQ possa ser obtido tanto com base no percentil 75 como 90 do universo amostral, deve-se preferir o menor percentil, cujos valores seriam mais restritivos às práticas e ocupações humanas. Como os teores dos elementos-traço possuem grande amplitude, os valores anômalos (*outliers*) devem ser estudados à parte, para verificar a ocorrência de condições locais que promoveram incremento nos teores de elementos-traço, sem caracterizar, contudo, contaminação ambiental.

#### 4. CONCLUSÕES

Em geral os atributos físicos, químicos e mineralógicos não se diferenciaram entre solos. Dentre os elementos-traço, apenas os teores de V, Zn, Ni, Cu, Cd e Sb apresentaram diferenças significativas entre Espodossolos e Cambissolos.

O material de origem foi determinante nos teores de argila e de minerais cristalinos de ferro. Foram encontradas correlações positivas entre os elementos-traço, a fração argila e teor de Ferro cristalino do solo, indicando a associação entre os elementos-traço e solos mais argilosos e oxídicos.

Com exceção de Co, os teores de elementos-traço são mais altos que para outros estados. Os teores mais altos para Pb em relação a outros estudos pode ser devido a emissões de poluentes por automóveis.

A distribuição espacial mostra a relação dos elementos-traço com a geomorfologia e material de origem dos mesmos, sendo que os pontos com maior teor estão mais próximos à Serra do Mar, sofrendo influência dos solos presentes nessa formação.

As variações observadas entre os teores de elementos-traço dos solos do mundo e de outros estados brasileiros reforçam a necessidade de estabelecimento de VRQs regionalizados.

## 5. LITERATURA CITADA

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1990. 339p.

ALMEIDA, F.F.M. de & CARNEIRO, C.D.R. Origem e evolução da Serra do Mar. Revista Brasileira de Geociências, v.28, p. 135-150, 1998.

AMARAL SOBRINHO, N.M. Interações de metais pesados de resíduos siderúrgicos com um Podzólico Vermelho Amarelo. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1993. (Tese de Doutorado)

ANDRADE, M.G.; MELO, V.F.; GABARDO, J.; SOUZA, L.C.P.; REISSMANN, C.B. Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo. I - Fitoextração. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 33, p. 1879-1888, 2009.

ANGELONE, M. & BINI, C. Trace Elements Concentrations in Soils and Plants of Western Europe. In: ADRIANO, D.C. (Ed.). Biogeochemistry of Trace Metals. Lewis Publishers, Boca Raton, London, p. 19-60, 1992.

ANGULO, R. J. & ARAÚJO, A. D. Classificação da costa paranaense com base na sua dinâmica, como subsídio à ocupação da orla litorânea. Boletim Paranaense de Geociências. 44:7-17, 1996.

ARDUINO, E.; BARBERIS, E.; MARSAN, F.A.; ZANINI, E. & FRANCHINI, M. Iron oxides and clay minerals within profiles as indicators of soil age in Northern Italy. Geoderma, Volume 37, Issue 1, Pages 45–55, 1986.

ARTAXO, P.; CAMPOS, R.C.; FERNANDES, E.T.; MARTINS, J.V.; XIAO, Z.; LINDQVIST, O.; FERNANDÉZ-JIMÉNEZ, M.T. & MAENHAUT, W. Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin. Atmosphere Environment, 34:4085-4096, 2000.

ARTHUR, J.K. & TAYLOR, R.E. United States Geological Survey professional paper. US Geological Survey, 1950.

AUBERT, H. et PINTA, M.. Trace elements in soils. Elsevier, 1980.

BARBAR, L. C.; MELO, V. F. Variabilidade das características químicas e mineralógicas de solos da região metropolitana de Curitiba (PR). *Scientia Agraria*, Curitiba, v.9, n.2, p.187-197, 2008.

BARBOUR, A.P.; MACEDO, A.B. Contribuição ao conhecimento da distribuição espacial dos elementos Cu, Pb, Zn, e Ba no distrito do Perau, PR. *Boletim. IG-USP, Série Científica* v.22 São Paulo, 1991

BARBOUR, A.P.; Macedo, A.B. & HYPÓLITO, R. Correlação dos elementos prata, chumbo, zinco e ferro com bário em algumas jazidas sulfetadas do Vale do Ribeira, Estados de São Paulo e Paraná. *Boletim IG-USP, Série Científica* v.19, São Paulo, 1988.

BARROS, Y.J.; MELO, V.F.; ZANELLO, S.; ROMANÓ, E.N.L. & LUCIANO, P.R. Teores de metais pesados e caracterização mineralógica de solos do cemitério municipal de Santa Cândida, Curitiba (PR). *R. Bras. Ci. Solo*, 32:1763-1773, 2008.

BARROS, Y.J.; MELO, V.F.; DIONÍSIO, J.A.; CARON, L.; OLIVEIRA, E.B.; AZEVEDO, J.C.R. & SOUZA, L.C.P. Indicadores de qualidade de solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: I- microbiologia. *R. Bras. Ci. Solo*, (aceito - no prelo) - 2010a.

BARROS, Y.J.; MELO, V.F.; SAUTTER, K.D.; BUSCHLE, B.; OLIVEIRA, E.B.; AZEVEDO, J.C.R. & SOUZA, L.C.P. Indicadores de qualidade de solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: II - mesofauna e plantas. *R. Bras. Ci. Solo*, (aceito - no prelo) - 2010b.

BERNINI, E.; SILVA, M.A.B. da; CARMO, T.M.S. do & CUZZUOL, G.R.F. Composição química do sedimento e de folhas das espécies do manguezal do estuário do Rio São Mateus, Espírito Santo, Brasil. *Revista Brasileira de Botânica. bras. Bot.* v.29 n.4 Oct./Dec. 2006.

BINI, C.; SARTORI, G.; WAHSHA, M. & FONTANA, S. Background levels of trace elements and soil geochemistry at regional level in NE Italy. *Journal of Geochemical Exploration*, 109:125–133, 2011.

BIONDI, C.M. TEORES NATURAIS DE METAIS PESADOS NOS SOLOS DE REFERÊNCIA DO ESTADO DE PERNAMBUCO. Recife, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2010. 58p. (Tese Doutorado).

BIONDI, C.M.; NASCIMENTO, C.W.A. do & FABRICIO NETA, A.B. Teores naturais de Bário em solos de referência do Estado de Pernambuco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 35:1819-1826, 2011.

BROBST, D.A. & PRATT, W.P. (Ed.). *Geological Survey Professional Paper 820*. Washington, UNITED STATES MINERAL RESOURCES, 1973. 723 p.

BRUS, D.J.; LAME, F.P.J. & NIEUWENHUIS, R.H. National baseline survey of soil quality in the Netherlands. *Environmental Pollution* 157, 2043–2052, 2009.

CAIRES, S.M. Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2009. 304p. (Tese de Doutorado)

CARR, M.H. & TUREKIAN, K.K. The geochemistry of cobalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 23, Issues 1–2, P. 9–60, 1961.

CATEN, A. ten; DALMOLIN, R.S.D.; PEDRON, F.A.; QUOOS, J.H. Mapeamento Digital: Probabilidade Associada à Distribuição Espacial de Classes de Solos. *Geomático*, 2009.

CATEN, A. ten; DALMOLIN, R.S.D.; RUIZ, L.F.C.; SEBEM, E. & PEREIRA, R.S. Mapeamento digital de solos através da aplicação de componentes principais em modelos logísticos. *Anais XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto*, Natal, Brasil, 25-30 abril 2009<sup>a</sup>

CAVALCANTE, E.G.S.; ALVES, M.C.; SOUZA, Z.M de & GENER, T.P. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 31:1329-1339, 2007.

CETESB – Companhia de tecnologia de saneamento ambiental. 2005. Decisão da Diretoria n. 195/2005. Valores orientadores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo. 4p

CHEN, J.; WEI, F.; ZHENG, C.; WU, Y.; ADRIAN, D.C. Background concentrations of elements in soils of China. *Water Air Soil Pollution*, New York, v. 57-58, p. 699-712, 1991.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, CETESB, 2001. 247p. (Relatório Técnico)



CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009.

DALTON, J.D.; RUSSEL, G.C.& SIELING, D.H. Effect of organic matter on phosphate availability. *Soil Science*, v.73, 1952.

DRAGOVIC, S.; MIHAILOVIC, N. & GAJIC, B. Heavy metals in soils: Distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources. *Chemosphere*, 72:491–495, 2008.

DUDKA, S. & MARKET, B. Baseline concentrations of As, Ba, Be, Li, Nb, Sr and V in surface soils of Poland. *Science of the Total Environment*, 122, 279–290, 1992.

DUDKA, S. Factor analysis of total element concentrations in surface soils in Poland. *Science of the Total Environment*, 121, 39–52, 1992.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Rio de Janeiro, Embrapa/CNPS, 2006a. 412p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2 ed. Rio de Janeiro, EMBRAPA/CNPS, 1997. 412p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Carta do levantamento de reconhecimento dos solos do estado do Paraná – folha SG.22-X-D – MIR – 514. Atualização do Mapa de Solos – SiBCS, 2006b.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de Métodos de Análise de Solo. 2 ed. Rio de Janeiro, EMBRAPA/CNPS, 1997. 412p.

FADIGAS, F.S., AMARAL SOBRINHO, N.M., MAZUR, N., ANJOS, L.H.C., Estimation of reference values for cadmium, cobalt, chromium,, copper, nickel, lead, and zinc in Brazilian soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37: 945-956, 2006.

FADIGAS, F.S.; SOBRINHO, N.M.B.A.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C. & FREIXO, A.A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. *Bragantia*, 61:151-159, 2002.

GALÁN, E.; FERNÁNDEZ-CALIANI, J.C.; GONZÁLEZ, I.; APARICIO, P. & ROMERO, A. Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to soils of South–West Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, 98:89–106, 2008.

GHIDIN, A.A.; MELO, V.F.; LIMA, V.C.; LIMA, J.M.J.C. Topossequências de Latossolos originados de rochas basálticas no Paraná. I - mineralogia da fração argila. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* v.30 n.2, Viçosa, Mar./Apr. 2006.

GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q.; CAMPOS, M. L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: TORRADO-VIDAL, P.; ALLEONI, L.R.F.; COOPER, M.; SILVA, A.P. (Ed.). *Tópicos em ciência do solo*. Viçosa,, v.4. p.345-390, 2005.

GUILLÉN, M.T.; DELGADO, J.; ALBANESE, S. & NIETO, J.M. Environmental geochemical mapping of Huelva municipality soils (SW Spain) as a tool to determine background and baseline values. *Journal of Geochemical Exploration*, 109:59–69, 2011.

HEM, J.D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water (3rd edition): U.S Geological Survey Water-Supply Paper 2254, 263 p., 1985.

HORCKMANS, L.; SWENNEN, R.; DECKERS, J. & MAQUIL, R. Local background concentrations of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxembourg. *Catena*, 59:279–304, 2005.

HOUSE, W.A. & DENISON, F.H. Total phosphorus content of river sediments in relationship to calcium, iron and organic matter concentrations. *Science of the Total Environment* v.282-283, 2002.

IPARDES. Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social. Zoneamento do Litoral Paranaense. Secretaria de Estado do Planejamento e Coordenação Geral. Fundação Édson Vieira, Curitiba, 1989. 175p.

JARVA, J.; TARVAINEN, T.; REINIKAINEN, J. & EKLUND, M. TAPIR — Finnish national geochemical baseline database. *Science of the Total Environment*, 408: 4385–4395, 2010.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3<sup>rd</sup> ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413p.

KABATA-PENDIAS, A. trace elements in soil and plants. 4<sup>th</sup> edition. Boca Raton: CRC, 2011.

KASUYA, M. Recent epidemiological studies on itai-itai disease as chronic cadmium poisoning in Japan. *Water Science and Technology*, 42:147-154, 2000.

KETROT, D.; SUDDHIPRAKARN, A.; KHEORUENROMME, I. & SINGH, B. Interactive effects of iron oxides and organic matter on charge properties of red soils in Thailand. *Soil Research*, 51(3) 222-231, 2013.

KLEIN, C. & HURLBUT, C.S. Mineralogy. 21ed. New York, John Wiley & sons, 1993. 681p.

KRUPKA, K.M. & SERNE, R.J. Geochemical Factors Affecting the Behavior of Antimony, Cobalt, Europium, Technetium, and Uranium in Vadose Sediments. PACIFIC NORTHWEST NATIONAL LABORATORY, 2002.

KUMMER, L.; MELO, V.F., BARROS, Y.J.; AZEVEDO, J.C.R. Extrações sequenciais de chumbo em solos de área de mineração e metalurgia de metais pesados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 35, p. 2005-2018, 2011.

LINDSAY, W.L. Iron oxide solubilization by organic matter and its effect on iron availability. *Developments in Plant and Soil Sciences*, v.43, p. 29-36, 1991.

LIPTZIN, D.; SANFORD JUNIOR, R.L. & Seastedt, T.R. Spatial patterns of total and available N and P at alpine tree line. *Plant Soil*, 2012.

MAGALHÃES, V.F.; CARVALHO, C.E.V. & PFEIFFER, W.C. Arsenic contamination and dispersion in the Engenho Inlet, Sepetiba Bay, SE, Brazil. *Water Air Soil Pollution*, 129:83-90, 2001.

MATSCHULLAT, J.; BORBA, R.P.; DESCHAMPS, E.; FIGUEIREDO, B.R.; GABRIO, T. & SCHWENK, M. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. *Applied Geochemistry*, 15:181-190, 2000.

MAZZINI, P.L.F. & SCHETTINI, C.A.F. Avaliação de metodologias de interpolação espacial aplicadas a dados hidrográficos costeiros quasenóticos. *Braz. J. Aquat. Sci. Technol.*, 13(1):53-64, 2009.

McKEAGUE, J. A. Manual on soil sampling and methods of analysis. Ottawa: Canadian Society of Soil Science, 1978. 212 p.

McKEAGUE, J.A.; BRYDON, J.E. & MILES, N.M. Differentiation of Forms of Extractable Iron and Aluminum in Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 35: 33–38, 1971.

MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 7:317-327, 1960.

MELO, V.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVAIS, R.F. & FONTES, M.P.F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite-rich Brazilian soils. *Soil Science Society American Journal*, 65:1324-1333, 2001.

MICÓ, C., PERIS, M., RECATALÁ, L. & SÁNCHEZ, J. Baseline values for heavy metals in agricultural soils in an European Mediterranean region. *Science of The Total Environment* 378:13-17, 2007.

MINEROPAR – MINERAIS DO PARANÁ. Atlas Comentado da Geologia e dos Recursos Minerais do Estado do Paraná. Secretaria da Indústria, do Comércio e do Turismo/MINEROPAR, Curitiba, 2001. 125p.

MINEROPAR – MINERAIS DO PARANÁ. Atlas Geomorfológico do Estado do Paraná. MINEROPAR/UFPR, Curitiba, 2006. 63p.

MINEROPAR – MINERAIS DO PARANÁ. Geologia do Paraná. Disponível em: <http://www.mineropar.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=106>. Acesso em: 01 jun. 2011.

MINEROPAR – MINERAIS DO PARANÁ. Geoquímica de solo - Horizonte B. In: Levantamento Geoquímico Multielementar do Estado do Paraná. Curitiba, PR, Mineropar, 2005. v.2p. 407p.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND THECNOLOGY – NIST. Certification of Three NIST Renewal Soil Standard Reference Materials for Element Content: SRM 2709a San Joaquin Soil, SRM 2710a Montana Soil I, and SRM 2711a Montana Soil II. NIST Special Publication 260-172, 2010.

OLIVEIRA JUNIOR, J.C. de; SOUZA, L.C.P.; MELO, V.F. & ROCHA, H.O. da. Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de solos da formação Guabirotuba, Curitiba (PR). Revista Brasileira de Ciência do Solo, vol.35, n.5, 2011.

PAIN, D.J., SÁNCHEZ, A. & MEHARG, A.A. The Doñana ecological disaster: contamination of a world heritage estuarine marsh ecosystem with acidified pyrite mine waste. Science of the Total Environment, 222:45-54, 1998.

PAYE, H.S. Valores de Referência de Qualidade Para Metais Pesados em Solos no Estado do Espírito Santo. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2008. 15 p. (Dissertação de Mestrado)

PAYE, H.S.; MELLO, J.W.V. de; ABRAHÃO, W.A.P.; FERNANDES FILHO, E.I.; DIAS, L.C.P.; CASTRO, M.L.O.; MELO, S.B de & FRANÇA, M.M. Valores de referência de qualidade para metais desados em solos no Estado do Espírito Santo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 34:2041-2051, 2010.

PÉREZ-SIRVENT, C.; MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, M.J.; GARCÍA-LORENZO, M.L.; MOLINA, J.; TUDELA, M.L.; MANTILLA, W. & BECH, J. Selenium content in soils from Murcia Region (SE, Spain). Journal of Geochemical Exploration, 107:100-109, 2010.

PRABHAKARAN, K.P. & COTTENIE, A. Parent material–soil relationship in trace elements — a quantitative estimation. Geoderma 5, 81–97, 1971.

PRADA-GAMERO, R. M.; VIDAL-TORRADO, P. & FERREIRA, T. O. Mineralogia e físico-química dos solos de mangue do rio Iriri no canal de Bertioga (Santos, SP). Revista Brasileira de Ciência do Solo, 28:233-243, 2004.

RIEUWERTS, J. S. The mobility and bioavailability of trace metals in tropical soils: a review *Chemical Speciation and Bioavailability*, 19(2), 2007.

ROCA, N.; PAZOS, M. S. & BECH, J. The relationship between WRB soil units and heavy metals content in soils of Catamarca (Argentina). *Journal of Geochemical Exploration*, 96:77–85, 2008.

ROCA-PEREZ, L.; GIL, C.; CERVERA, M.L.; GONZÁLVEZ, A.; RAMOS-MIRAS, J.; PONS, V.; BECH, J. & BOLUDA, R. Selenium and heavy metals content in some Mediterranean soils. *Journal of Geochemical Exploration*, 107:110-116, 2010.

ROSSI, M. & MATTOS, I. F. A. Solos de mangue so estado de São Paulo: caracterização química e física. *Revista do Departamento de Geografia*, 15, 101–113, 2002.

SALONEN, V. & KORKKA-NIEMI, K. Influence of parent sediments on the concentration of heavy metals in urban and suburban soils in Turku, Finland. *Applied Geochemistry*, 22:906–918, 2007.

SANTOS, S.N. Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia. Piracicaba, Universidade de São Paulo, 2011. 101 p. (Dissertação de Mestrado).

SAUNDERS, W.M.H. Phosphate retention by New Zealand soils and its relationship to free sesquioxides, organic matter, and other soil properties. *New Zealand Journal of Agricultural Research* v.8, 1965.

SCHWERTMANN, U. Inhibitory Effect of Soil Organic Matter on the Crystallization of Amorphous Ferric Hydroxide. *Nature*, 212, 645 - 646, 1966.

SIERRA, M.; MARTÍNEZ, F. J. & AGUILAR, J. Baselines for trace elements and evaluation of environmental risk in soils of Almería (SE Spain). *Geoderma*, 139:209–219, 2007.

SIMMONS, S.F.; GEMMELL, J.B. & SAWKINS, F.J. The Santo Nino silver-lead-zinc vein, Fresno District, Zacatecas; Part II, Physical and chemical nature of ore-forming solutions. *Economic Geology*, v. 83 no. 8 p. 1619-1641, 1988.

SISTEMA BRASILEIRO DE CLASSIFICAÇÃO DE SOLOS – SiBCS. EMBRAPA Solos, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2013.

SPARKS, D.L. Environmental Soil Chemistry. Academic Press, San Diego, 2002.

STEVENSON, F.J. & COLE, M.A.. Micronutrients and toxic metals. In: STEVENSON, F.J., COLE, M.A. Cycles of Soil. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. p. 371 – 414.

SULTAN, K. & SHAZILI, N.A. Distribution and geochemical baselines of major, minor and trace elements in tropical topsoils of the Terengganu River basin, Malaysia. Journal of Geochemical Exploration, 103:57–68, 2009.

TAKIZAWA, Y. Understanding Minamata disease and strategies to prevent further environmental contamination by methylmercury. Water Science and Technology, 42:139-146, 2000.

TATE, K.R. & SALCEDO, I. Phosphorus control of soil organic matter accumulation and cycling. Biogeochemistry, v.5, 1988.

TEMMERMAN, S.; GOVERS, G.; MEIR, P. & WARTEL, S. Modelling long-term tidal marsh growth under changing tidal conditions and suspended sediment concentrations, Scheldt Estuary, Belgium. Marine Geology 193, 151–169, 2003.

TUME, P.; BECH, J.; LONGAN, L.; TUME, L.; REVERTER, F. & SEPULVEDA, B. Trace elements in natural surface soils in Sant Climent (Catalonia, Spain). Ecological Engineering, 27:145–152, 2006.

TUME, P.; BECH, J.; REVERTER, F.; BECH, J.; LONGAN, L.; TUME, L. & SEPÚLVEDA, B. Concentration and distribution of twelve metals in Central Catalonia surface soils. Journal of Geochemical Exploration, 2010.

TURER, D. & MAYNARD, J.B. Heavy metal contamination in highway soil. Comparison of Corpus Christi, TX and Cincinnati, OH shows organic matter is key to mobility. Clean Technology and Environmental Policy, n.4, p. 235-245, 2003.

VANZ, A.; MIRLEAN, N.; BAISCH, P. Avaliação de poluição do ar por chumbo particulado: uma abordagem geoquímica. Química Nova, v.26, n.1, p. 25-29, 2003.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA, Method 3051A – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Revision 1, 2007. 30p.

VALENCIA, L.I.O.; MEIRELLES, M.S.P.; BETTINI, C. Geoestatística aplicada à Agricultura de Precisão. In: Machado, P.L.O.; Almeida, A.C.C.; Bernardi, C.A.S. (Ed.). Agricultura de precisão para o manejo da fertilidade do solo em sistema plantio direto. Embrapa Solos, 2004.

VANDECASTEELE, C., BLOCK, C.B. Modern methods for trace element determination. Wiley, Chishester. 1997.

WALKER, T.W.; Adams, A.F.R. Studies on soil organic matter: I. Influence of phosphorus content of parent materials on accumulations of carbon, nitrogen, sulfur, and organic phosphorus in grassland soils. Soil Science, v.85:6 – p. 307-318, 1958.

WHITBREAD, A. M. Soil organic matter: its fractionation and role in soil structure. In: LEFROY, R.D.B.;BLAIR, G.J. & CRASWELL, E.T. (Ed.). Soil Organic Matter Management for Sustainable Agriculture. ACIAR Proceedings, 1995, no 56, p. 124-130.

WILCKE, W.; LILIENFEIN, J.; LIMA, S.C. & ZECH, W. Contamination of highly weathered urban soils in Uberlândia, Brazil. Z. Pflanzenernähr. Bodenk, 162:539-548, 1999.

WILSON, H.D.B. Geology and geochemistry of base metal deposits. Economic Geology, v.48, p.370-407, 1953.

WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. Cobalt and inorganic cobalt compounds. Prepared by James H. Kim, Herman J. Gibb, Paul D. Howe, 2006.

WOWK, G. I. T.; MELO, V. F. Avaliação do nível de chumbo, em solo de várzea, proveniente da reciclagem de bactérias. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v. 9, p. 613-622, 2005.

YOUNG, R.S. The geochemistry of cobalt. Geochimica et Cosmochimica Acta, Volume 13, Issue 1, Pages 28–41, 1957.

ZHANG, X.P.; DENG, W. & YANG, X.M. The background concentrations of 13 soil trace elements and their relationships to parent materials and vegetation in Xizang (Tibet), China. Journal of Asian Earth Sciences 21, 167–174, 2002.



ZIMDAHL, R. L. & SKOGERBOE, R. K. Behaviour of lead in soil. Environmental Science and Technology, 11, 1202 – 1207, 1977.